

SÉRIE : B

N° D'ORDRE : 170

N° DE SÉRIE : 101

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITE DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur ès-Sciences

par

Henri TCHEN

Production d'atomes dans une décharge micro-onde.

Etude par R. P. E. des processus de recombinaison atomique
dans la post-décharge de l'oxygène.

Soutenue le 4 mai 1973 devant la Commission d'Examen

M. M. VACHER, Professeur U. E. R., S. P. M.

Président

M. A. FOUCAUD, Professeur U. E. R., S. P. M.

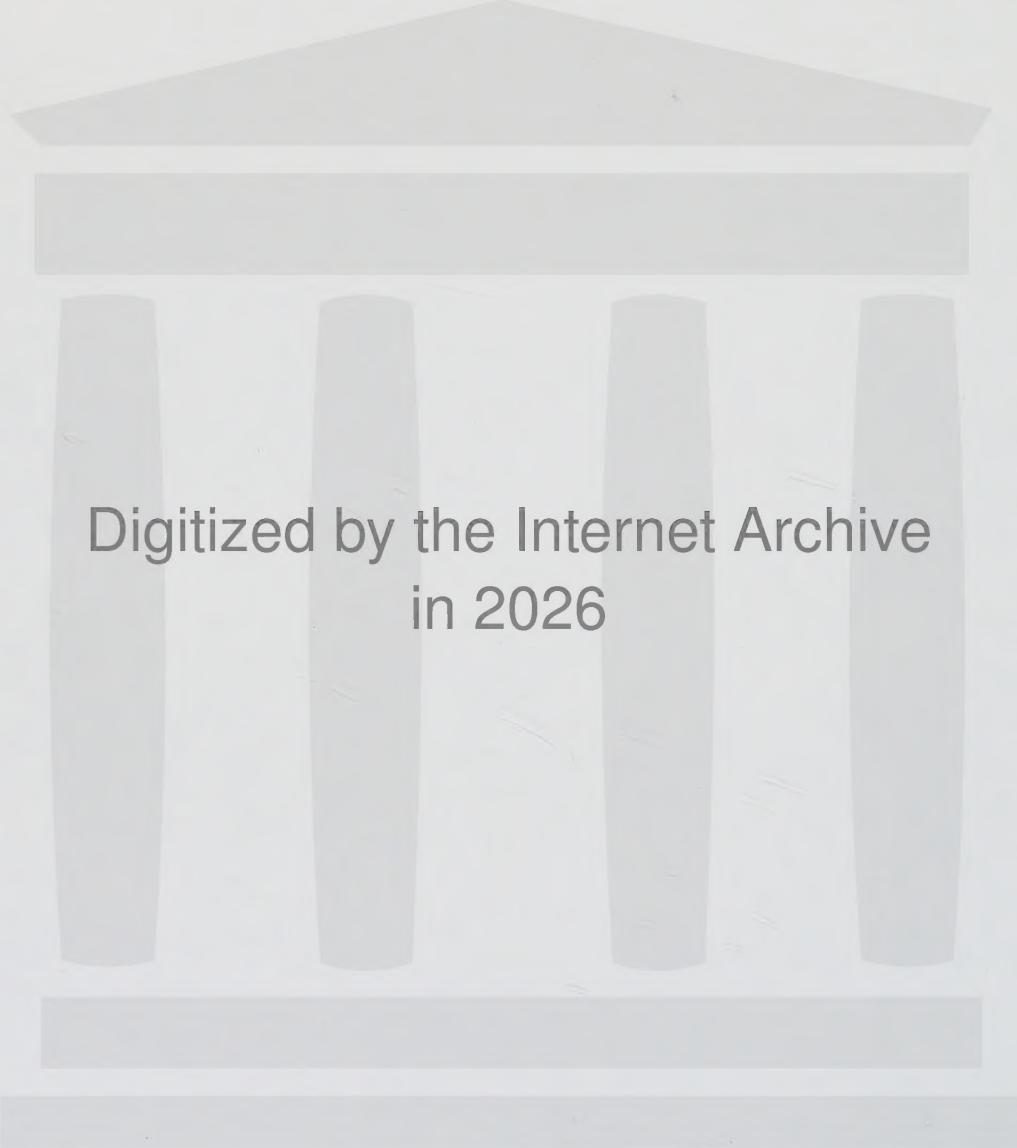
Examineur

M. G. N. FOWLER, Professeur Université Exeter

Examineur

M. H. W. DRAWIN, Ingénieur Euratom C. E. A.

Examineur



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553611_0027

SÉRIE : B

N° D'ORDRE : 170

N° DE SÉRIE : 101

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITE DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur ès-Sciences

par

Henri TCHEN

Production d'atomes dans une décharge micro-onde.
Etude par R. P. E. des processus de recombinaison atomique
dans la post-décharge de l'oxygène.

Soutenue le 4 mai 1973 devant la Commission d'Examen

M. M. VACHER, Professeur U. E. R., S. P. M.

Président

M. A. FOUCAUD, Professeur U. E. R., S. P. M.

Examineur

M. G. N. FOWLER, Professeur Université Exeter

Examineur

M. H. W. DRAWIN, Ingénieur Euratom C. E. A.

Examineur

UNIVERSITE DE RENNES

U.E.R. issues de la FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.
M. BOCLE J.

Professeurs Honoraires

M. FREYMAN R.
M. HAGENE P.
M. POISSON R.
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON-LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECO A.

Mathématiques

Professeurs

Melle CHARPENTIER M.
M. GUERINDON J.
M. METIVIER M.
M. GIORGIUTTI I.
M. BRUNEL A.
M. TOUGERON J. C.
M. MIGNOT A.

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. LEGOUPIL J.
M. HOUDEBINE J.
M. EUVRARD D.
M. NEDELEC J. C.
M. VERJUS J. P.
M. TRILLING L.
M. FERRAND D.
M. GUIVARC'H Y.
M. KEANE M. (M. C. associé)
M. GILDELAMADRID (Prof. associé)

Physique

M. VACHER M.
M. VIGNERON L.
M. LE BOT J.
Mme ROBIN née SALOMOND
M. ROBIN S.
M. LE MONTAGNER S.
M. MEVEL J. Y.
M. MEINNEL J.
M. REGENSTREIF E.
M. BRUN P.
M. LE ROUX E.
M. DUBOST

M. GUIDINI
M. HAEUSLER C.
M. ARQUES P. Y.
M. DECAMPS E.
M. NUSIMOVICI M. A.

Chimie

M. VENE J.
M. LE MOAL H.
M. LEVAS E.
M. PELTIER D.
M. PRIGENT J.
M. JOUAN P.
M. FOUCAUD A.
M. LANG J.
M. CARRIE R.
M. GUERILLOT C.
M. KERFANTO M.
M. DABARD R.

M. GRANDJEAN D.
M. LUCAS J.
M. DUVAL J.
M. MARTIN G.

Zoologie

M. RICHARD G.
M. MAILLET P.
M. BOISTEL J.
M. RAZET P.
M. FOLLIOU R.
M. ALLEGRET P.
M. MANIEY J.
M. JOLY J.
M. POSTEL (Professeur associé)

M. LEFEUVRE J.C.

Botanique

M. VILLERET S.
M. CLAUSTRES G.
Melle GOAS M.
Melle GOAS G.

Mme LEMOINE C.
M. TOUFFET

Géologie

M. COGNE J.
Melle DURAND S.
M. PHILIPPOT A.

M. BOILLOT G.
M. HAMEURT J.

Le Secrétaire Général de l'Université

M. BOURDIGUEL R.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique Moléculaire de l'Université de Rennes, sous la direction de Monsieur le Professeur VACHER. Il m'a proposé un sujet de thèse et m'a initié à la recherche scientifique ; les conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de prodiguer m'ont permis de mener à bien ce travail. Que Monsieur le Professeur VACHER veuille bien trouver ici le témoignage de ma très sincère reconnaissance et de mon profond attachement.

Très sensible à l'honneur que m'ont fait Monsieur le Professeur FOWLER de l'Université d'Exeter et Monsieur DRAWIN, Ingénieur Euratom au C.E.A., en s'intéressant à ce travail et en venant à Rennes le juger, je les prie de trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Monsieur le Professeur FOUCAUD du Département de Physique Cristalline et de Chimie Structurale a bien voulu accepter d'être membre du jury de thèse. Je le remercie vivement pour ses remarques pertinentes qui m'ont beaucoup aidé dans la rédaction du texte.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance à Monsieur MIGNOT, Maître de Conférences et Directeur du Laboratoire d'Analyse et à Messieurs MOREL et TREPOS, du Centre de Calcul, pour l'aide très précieuse qu'ils m'ont apportée dans l'exécution des travaux scientifiques sur ordinateur.

Messieurs MARCHAND et HERRY, Mesdemoiselles RAPHALEN et BEDIEE ont participé à l'obtention et à l'interprétation des résultats dans le cadre d'une étroite collaboration. Je les prie de trouver ici un témoignage de profonde reconnaissance et de bien sincère amitié.

La contribution personnelle des étudiants de Diplômes d'Etudes Supérieures a été essentielle. Je remercie donc de leur collaboration amicale Messieurs GUEGUEN et RICHERT.

Ces remerciements s'adressent également à tous les autres collègues chercheurs du laboratoire, en particulier R. COLLOREC, A. DEFRANCE, J.C. GOMET, M. HAGENE, A. LOUINEAU, Y. LORTIE, F. LE GOFF, D. PASQUERAULT, J.L. QUEFFELEC et B. VUILLERMOZ, qui ont tous, par leurs

discussions et leur aide matérielle, contribué à faire avancer ces travaux.

Je tiens à remercier pour leur contribution importante tous les techniciens du Laboratoire et des Services Généraux : Messieurs CHOLLET, JAFFRY, FLEURY et MOY (Laboratoire), BELAN et RAHUEL (Atelier d'Electronique du Laboratoire) et GEHANNO (Atelier de verrerie).

Ces remerciements s'adressent enfin à Madame HALOPAU pour le soin qu'elle a apporté à la frappe des différents projets et de l'exemplaire définitif de cette thèse ainsi qu'au Personnel de l'atelier de service "Offset" de l'Université qui en ont assuré la mise en forme.

Sommaire

	Page
1 ——— INTRODUCTION.	1
2 ——— THEORIE DE LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE.	3
2.1 ——— Préliminaires.	3
2.2 ——— Expression de l'intensité intégrée.	3
2.2.1 ——— Interaction classique entre un champ magnétique et un moment magnétique.	3
2.2.2 ——— Interaction quantique entre un champ magnétique et un moment magnétique.	5
2.2.3 ——— Expression de l'intensité intégrée.	7
2.3 ——— Calcul de l'intensité intégrée.	11
2.3.1 ——— Méthode de forme de raie.	11
2.3.2 ——— Méthode de double intégration.	12
2.3.3 ——— Méthode du premier moment.	13
2.3.3.1 — Relation entre l'intensité intégrée et le premier moment.	13
2.3.3.2 — Calcul du premier moment.	14
2.3.3.3 — Facteur de correction.	16
2.4 ——— Expression de la concentration en espèces paramagnétiques.	17
3 ——— PARTIE EXPERIMENTALE.	21
3.1 ——— Préliminaires.	21
3.2 ——— Dispositif de production du plasma.	21
3.2.1 ——— Choix du type de décharge.	21
3.2.2 ——— Description du montage.	23
3.2.3 ——— Performances.	25

	<i>Page</i>
3.3 ——— Dispositif à écoulement gazeux.	28
3.4 ——— Spectromètre R.P.E.	29
3.4.1 ——— Description.	29
3.4.2 ——— Sensibilité limite.	29
3.4.3 ——— Dispositif de mesure du champ magnétique continu	30
3.4.3.1 — Introduction.	30
3.4.3.2 — Description du magnétomètre.	30
3.4.3.3 — Principe de la mesure et performances.	33
4 ——— MESURE DES INTENSITES INTEGREES PAR LA METHODE DU PREMIER MOMENT.	36
4.1 ——— Choix de l'oxygène moléculaire.	36
4.2 ——— Spectre R.P.E. de O ₂ .	37
4.3 ——— Comparaison des rapports théoriques et expérimentaux des intensités intégrées.	37
4.3.1 ——— Rapports théoriques des intensités intégrées.	37
4.3.2 ——— Résultats et discussion.	47
4.4 ——— Mesure des concentrations atomiques.	51
4.4.1 ——— Spectres R.P.E. des atomes O, N et H.	51
4.4.2 ——— Précision des mesures.	60
5 ——— ETUDE CINETIQUE DE LA RECOMBINAISON DES ATOMES O (³ P) DANS LA POST-DECHARGE.	63
5.1 ——— Introduction.	63
5.2 ——— Etude théorique de la recombinaison atomique.	64
5.2.1 ——— Théorie de l'écoulement gazeux.	64
5.2.1.1 — Equation générale.	64
5.2.1.2 — Influence du gradient axial de la vitesse d'écoulement.	67
5.2.2 ——— Résolution numérique de l'équation de recombinaison atomique.	70
5.2.2.1 — Processus de recombinaison atomique dans le plasma d'oxygène.	70
5.2.2.2 — Solutions numériques dans le cas des processus du premier ordre.	73

	<i>Page</i>
5.2.2.3 — Solutions numériques dans le cas des processus du second ordre.	81
5.2.2.4 — Conclusion.	89
5.3 ——— Résultats expérimentaux.	89
5.3.1 ——— Conditions opératoires.	89
5.3.2 ——— Etude de la relaxation électronique.	90
5.3.2.1 — Mesure de la densité électronique dans la décharge hyperfréquence.	90
5.3.2.2 — Relaxation électronique.	90
5.3.3 ——— Etude cinétique des processus de recombinaison atomique dans un système à écoulement gazeux.	98
5.3.3.1 — Méthodes de mesure.	98
5.3.3.1.1— Méthode A de variation de la pression.	98
5.3.3.1.2— Méthode B de déplacement de la source.	99
5.3.3.1.3— Méthode C de déplacement du détecteur.	101
5.3.3.2 — Résultats expérimentaux.	103
5.3.3.2.1— Equation de recombinaison.	103
5.3.3.2.2— Constantes de recombinaison.	108
5.3.3.2.3— Discussion.	114
5.3.3.2.3.1—Comparaison avec d'autres résultats.	114
5.3.3.2.3.2—Modèles théoriques de calcul.	118
6 ——— CONCLUSION.	124
7 ——— BIBLIOGRAPHIE.	126
8 ——— APPENDICE I	131
9 ——— APPENDICE II	133

Liste des Symboles

a	:	abscisse
$\bar{c}$	:	vitesse thermique moyenne
f	:	facteur de remplissage
g	:	facteur de Landé
	:	facteur de forme de raie
	:	fonction de distribution
h	:	constante de Planck
k	:	constante de Boltzmann
	:	nombre d'onde
k_i	:	coefficient de recombinaison
m, n	:	nombres quantiques d'un état d'énergie
p	:	pression de gaz
	:	nombre d'onde
r	:	rayon de vecteur
	:	rayon de collision
$(\frac{s}{b})$	:	rapport signal/bruit
t	:	temps de collision
v	:	vitesse d'écoulement
w	:	probabilité de transition
x, z	:	abscisses
A	:	facteur de normalisation
B	:	constante rotationnelle
D	:	coefficient de diffusion
E	:	énergie
E	:	rapport des intensités intégrées
G	:	gain du détecteur
	:	poids statistique
H	:	champ magnétique continu
H_1	:	champ magnétique oscillant

H_m	:	amplitude de modulation
H_+, H_-	:	opérateurs quantiques
I	:	premier moment du signal
	:	courant de polarisation
K, J, M	:	nombres quantiques d'un état d'énergie
J	:	intensité intégrée
L	:	longueur
M	:	concentration en 3ème corps
M	:	moment magnétique
N	:	concentration atomique
N_e	:	densité électronique
P	:	puissance absorbée
P_m	:	puissance moyenne absorbée
R	:	rayon du tube à écoulement
S	:	amplitude du signal
S_{pp}	:	amplitude pic à pic du signal
T	:	température
	:	période
T_1	:	temps de relaxation spin-réseau
T_2	:	temps de relaxation spin-spin
W	:	énergie emmagasinée
Z	:	fonction de partition
Δ	:	taux de dissociation
ΔH_L	:	largeur de raie lorentzienne
$\Delta H_{1/2}$	:	largeur de raie à mi-hauteur
ΔH_{opt}	:	largeur de raie optimale
χ	:	susceptibilité magnétique
χ'	:	partie réelle de la susceptibilité magnétique
χ''	:	partie imaginaire de la susceptibilité magnétique
α, β	:	coefficients
β	:	magnéton de Bohr
δ	:	pente d'une courbe
	:	distance d'approche
ϵ	:	énergie d'un niveau
ρ	:	densité de gaz
	:	densité de radiation électromagnétique
	:	distance
ρ_0	:	distance internucléaire à l'équilibre

μ_0	:	perméabilité du vide
μ_r	:	moment dipolaire magnétique
ν	:	viscosité du gaz
	:	fréquence de résonance
σ	:	section efficace de collision
ω	:	pulsation
γ	:	coefficient de probabilité
γ_e	:	rapport gyromagnétique effectif
λ	:	longueur d'onde
	:	coefficient d'étalonnage
τ	:	temps de relaxation
	:	constante de temps
Γ	:	taux de réflexion

1 - Introduction

L'étude des processus de recombinaison radicalaire dans la phase gazeuse a fait l'objet de nombreux travaux depuis quelques années ([¹] à [⁵]). La détermination des coefficients de recombinaison nécessite la mesure des concentrations absolues des espèces réactives, et la connaissance de leur variation au cours du temps. Pour évaluer les concentrations des espèces réactives, différentes méthodes peuvent être utilisées : dosage chimique, sonde catalytique, jauge de Wredge, spectroscopie d'émission et d'absorption, spectrométrie de masse (pour les fragments chargés), spectroscopie R.P.E. etc. Cette dernière méthode est la plus récente ; elle a été utilisée dans la phase gazeuse pour la première fois en 1952 par RAWSON et BERINGER [⁶] dans l'étude du spectre R.P.E. de l'oxygène atomique.

En dépit de nombreux travaux effectués jusqu'à ce jour sur la détermination des constantes de recombinaison des atomes d'oxygène, un profond désaccord subsiste toujours, d'une part entre les résultats obtenus par les différentes techniques d'investigation, et d'autre part entre la théorie et l'expérience. L'une des principales causes du désaccord est la difficulté de déterminer avec une grande précision les concentrations des espèces réactives. L'application de la technique R.P.E. dans ce domaine de recherche est récente (1964). Cette méthode présente des avantages tels qu'une identification sans ambiguïté des espèces paramagnétiques, la possibilité de faire des mesures absolues de concentration. De plus, elle n'introduit aucune perturbation dans le système étudié. Toutes les possibilités que cette méthode est susceptible de fournir dans l'étude cinétique des processus de recombinaison dans la phase gazeuse sont loin d'être exploitées.

Nous nous proposons d'utiliser cette technique pour mesurer les concentrations d'espèces réactives, et pour étudier leur cinétique de disparition dans une post-décharge. Ce travail entre dans le cadre des

activités de recherche du laboratoire sur les phénomènes collectifs dans les plasmas froids. L'équipe LE GOFF et VUILLERMOZ étudie l'aspect physico-chimique des phénomènes ($|^7|$ à $|^{10}|$) : ionisation par la mesure de la densité électronique et dissociation par l'analyse chromatographique en phase gazeuse des produits de recombinaison. Mlle LORTIE a étudié l'excitation des atomes et des molécules par spectroscopie d'émission et d'absorption $|^{11}|$ $|^{12}|$: ses travaux actuels concernent la relaxation de l'émission lumineuse liée à la recombinaison électroionique.

Dans la première partie du présent mémoire, nous exposons la théorie de la R.P.E. dans la phase gazeuse, et la méthode de calcul dite du premier moment du signal. Dans ce travail, nous avons apporté une contribution originale et conduisant à une correction théorique dans le calcul des premiers moments. L'introduction de ce facteur correctif améliore sensiblement les mesures des concentrations en espèces paramagnétiques.

Nous décrivons ensuite l'ensemble de notre appareillage, et nous donnons les résultats obtenus avec l'oxygène dans la mesure des intensités intégrées. Ce travail montre la validité de la méthode de calcul utilisée, et les avantages qu'elle offre vis-à-vis d'autres méthodes.

La seconde partie du mémoire traite de l'étude cinétique des processus de recombinaison des atomes d'oxygène 3P dans une post-décharge fonctionnant à des pressions de l'ordre du torr. L'analyse théorique des phénomènes permet de déterminer l'importance relative des différentes contributions, et, de justifier les hypothèses faites pour interpréter les résultats expérimentaux. Les résultats que nous avons obtenus sont comparés à ceux d'autres chercheurs.

2. Théorie de la Résonance Paramagnétique Electronique

2.1 ——— PRELIMINAIRES.

Dans ce chapitre, nous nous limiterons à un exposé des principes essentiels de la R.P.E. dans la phase gazeuse. De nombreux et excellents ouvrages ont été consacrés à ce sujet, et nous citerons en particulier ceux de INGRAM ^[13] et plus récemment de CARRINGTON ^[14] et de POOLE ^[15].

Le phénomène de R.P.E. est lié à l'absorption d'énergie correspondant à des transitions dipolaires magnétiques induites entre des niveaux Zeeman d'une substance paramagnétique. En général, ces transitions correspondent à des raies d'absorption localisées dans le domaine centimétrique. Pour déterminer le nombre N de centres paramagnétiques qui contribuent à cette absorption d'énergie, nous allons envisager les aspects classique et quantique du problème pour déduire une relation entre le nombre N de centres paramagnétiques et l'intensité intégrée J du signal d'absorption.

2.2 ——— EXPRESSION DE L'INTENSITE INTEGREE.

2.2.1 ——— INTERACTION CLASSIQUE ENTRE UN CHAMP MAGNETIQUE ET UN MOMENT MAGNETIQUE.

L'énergie nécessaire pour modifier l'induction magnétique par unité de volume de substance magnétique s'exprime par ^[16] :

$$(2.1) \quad dW = \mu_0 \vec{H} (d\vec{H} + d\vec{M})$$

$\vec{H}$ est le vecteur champ magnétique.

$\vec{M}$ est le vecteur moment magnétique.

Le premier terme $\mu_0 \vec{H} d\vec{H}$ correspond à la contribution de l'énergie emmagasinée dans l'espace vide, et le second $\mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{M}$ à celle de l'énergie spécifiquement absorbée par la substance paramagnétique.

La puissance moyenne absorbée P_m par unité de volume d'échantillon et par cycle est égale à :

$$(2.2) \quad P_m = \frac{1}{T} \int_0^T \frac{dW}{dt} dt = \frac{\mu_0}{T} \int_0^T H \cdot \frac{d\vec{M}}{dt} dt$$

Dans un milieu isotrope, le moment magnétique $\vec{M}$ est proportionnel à l'amplitude du champ magnétique $\vec{H}$ qui produit l'aimantation :

$$(2.3) \quad \vec{M} = \chi \vec{H}$$

χ étant la susceptibilité magnétique.

Dans la pratique, on utilise un champ magnétique oscillant pour induire les transitions ; on peut alors l'écrire sous la forme suivante :

$$(2.4) \quad H_x = 2H_1 \cos \omega_0 t$$

$2H_1$ étant l'amplitude du champ oscillant de pulsation ω_0 .

Pour tenir compte du déphasage de l'aimantation par rapport aux variations du champ oscillant, nous devons écrire la susceptibilité magnétique sous une forme complexe :

$$(2.5) \quad \chi(\omega_0) = \chi'(\omega_0) + i \chi''(\omega_0)$$

Seule la composante M_x dans la direction x du moment magnétique contribue à l'absorption de l'énergie magnétique, nous pouvons l'écrire sous la

forme suivante :

$$(2.6 \text{ a}) \quad M_x = 2H_1 \chi(\omega_0) \exp(-i\omega_0 t)$$

La partie réelle de M_x est égale à :

$$(2.6 \text{ b}) \quad M_x = 2H_1 [\chi'(\omega_0) \cos \omega_0 t + \chi''(\omega_0) \sin \omega_0 t]$$

En tenant compte des relations (2.4) et (2.6 b), et en intégrant sur le temps t l'équation (2.2), l'expression de la puissance moyenne absorbée P_m est égale à :

$$(2.7) \quad P_m = 2\mu_0 H_1^2 \omega_0 \chi''$$

La puissance moyenne absorbée par l'échantillon paramagnétique est proportionnelle à la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique, et au carré de l'amplitude du champ radiofréquence.

2.2.2 ——— INTERACTION QUANTIQUE ENTRE UN CHAMP MAGNETIQUE ET UN MOMENT MAGNETIQUE.

La probabilité par unité de temps pour qu'une transition entre deux niveaux énergétiques de nombres quantiques m et n se produise est donnée par la relation $|^{17}|$:

$$(2.8) \quad w = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| (\mu_r)_{m \rightarrow n} \right|^2 \rho(v_{m \rightarrow n})$$

$\left| (\mu_r)_{m \rightarrow n} \right|^2$ est le module au carré de l'élément de matrice de transition dans la direction du champ oscillant qui induit la transition, $\rho(v_{m \rightarrow n})$

est la densité de radiation électromagnétique ^[18] :

$$(2.9) \quad \rho(\nu_{m \rightarrow n}) = \frac{3H_1^2}{4\pi} \cdot g(\nu_{m \rightarrow n})$$

où $g(\nu_{m \rightarrow n})$ est un facteur de forme de raie.

La puissance absorbée durant la transition $m \rightarrow n$ est égale à :

$$(2.10) \quad P = W \cdot \Delta n \cdot \Delta E$$

Δn et $\Delta E = h\nu_{n \rightarrow m}$ désignent respectivement la différence de population entre les deux niveaux quantiques m et n , et la quantité d'énergie absorbée.

La population d'un état de nombre quantique n et d'énergie ϵ_n est donnée par l'expression suivante ^[17] :

$$(2.11) \quad n_n = \frac{N \cdot g_n \cdot \exp(-\frac{\epsilon_n}{kT})}{\sum_n g_n \exp(-\frac{\epsilon_n}{kT})}$$

N est le nombre total de particules par unité de volume
 g_n la dégénérescence du niveau quantique n .

$Z = \sum_n g_n \exp(-\frac{\epsilon_n}{kT})$ est la fonction de partition de l'atome ou de la molécule.

De plus, la répartition des populations dans les niveaux d'énergie étant régie par la loi de distribution de Boltzmann, nous pouvons écrire la différence Δn entre les deux niveaux quantiques m et n sous la forme :

$$(2.12) \quad \Delta n = n_n - n_m = N \cdot \frac{\Delta E}{kTZ} \cdot g_n \cdot \exp(-\frac{\epsilon_n}{kT})$$

En tenant compte de la relation $\Delta E = \hbar\omega_0$ où ω_0 est la pulsation

correspondant à la fréquence $\nu_{m \rightarrow n}$ de la transition, la relation (2.10) donnant l'expression de la puissance absorbée s'écrit alors :

$$(2.13) \quad P = \frac{\omega_0^2 H_1^2 N}{2kTZ} \left| (\mu_r)_{m \rightarrow n} \right|^2 \cdot g_n \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right) g(\nu_{m \rightarrow n}).$$

2.2.3 ———— EXPRESSION DE L'INTENSITE INTEGREE.

En comparant les deux équations (2.7) et (2.13), nous obtenons l'expression donnant la partie imaginaire de la susceptibilité paramagnétique :

$$(2.14) \quad \chi'' = \frac{\omega_0 N}{4\mu_0 kTZ} \left| (\mu_r)_{m \rightarrow n} \right|^2 g_n g(\nu_{m \rightarrow n}) \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right)$$

La résolution des équations de Bloch ^[14] permet d'obtenir l'expression analytique du facteur de forme de raie :

$$(2.15) \quad g'(\omega) = A \cdot \frac{T_2}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + T_1 T_2 \gamma_e^2 H_1^2}$$

T_1 et T_2 représentent respectivement les temps de relaxation spin-réseau et spin-spin,

γ_e est le rapport gyromagnétique effectif,

$A = \frac{1}{\pi}$ est une constante de normalisation.

Le temps de relaxation spin-spin T_2 ^[13] est égal à :

$$(2.16) \quad T_2 = \frac{2}{\gamma_e \cdot \Delta H_{1/2}}$$

$\Delta H_{1/2}$ est la largeur à mi-hauteur de la raie d'absorption.

L'ordre de grandeur de T_1 est de 10^{-8} s. ; celui de H_1 , du milligauss

et celui de $\Delta H_{1/2}$, du gauss ; il apparaît donc que le terme $T_1 T_2 \gamma_e^2 H_0^2$ est négligeable devant 1. Le facteur de forme de raie s'écrit :

$$(2.17) \quad g'(\omega) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{T_2}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2}$$

Cette expression de $g'(\omega)$ correspond à une description lorentzienne de la forme de la raie d'absorption.

Dans la pratique, les mesures sont faites à fréquence fixe et à champ magnétique variable. Il est par conséquent nécessaire d'exprimer la relation (2.17) en fonction du champ magnétique H . Ce changement de variable peut être obtenu en utilisant les deux relations proposées par TINKHAM et STRANDBERG [19].

$$(2.18) \quad \omega = \omega_0 + (H - H_0) \frac{d\omega}{dH}$$

$$(2.19) \quad d\omega = \gamma_e dH$$

L'expression (2.14) de la partie imaginaire χ'' de la susceptibilité paramagnétique en fonction du champ magnétique H s'écrit alors :

$$(2.20) \quad \chi'' = \frac{\pi N}{2 \mu_0 k T Z} \left| (\mu_r)_{m \rightarrow n} \right|^2 \cdot g_n H \cdot g''(H) \cdot \exp \left(- \frac{\epsilon_n}{k T} \right)$$

L'intensité intégrée J est obtenue en intégrant l'expression de χ'' sur toute la largeur de la raie d'absorption :

$$(2.21) \quad J = \int_0^{+\infty} \chi'' dH$$

En explicitant la fonction de forme de raie $g''(H)$, nous pouvons écrire :

$$(2.22) \quad \chi'' = k \cdot \frac{T_2 \gamma_e H}{1 + T_2^2 \gamma_e^2 (H - H_0)^2}$$

avec :

$$(2.23) \quad k = \frac{\pi N}{2 \mu_0 k T \gamma_e} \cdot \left| (\mu_r)_{m \rightarrow n} \right|^2 g_n \exp \left(- \frac{\epsilon_n}{kT} \right)$$

En posant :

$$(2.24) \quad H = H_0 + \Delta H$$

$$(2.25) \quad \chi''_0 = k \gamma_e H_0 T_2$$

nous obtenons le rapport de χ'' et χ''_0 :

$$(2.26) \quad \frac{\chi''}{\chi''_0} = \frac{(1 + \frac{\Delta H}{H_0})}{1 + T_2^2 \gamma_e^2 H_0^2 (\frac{\Delta H}{H_0})^2}$$

Pour une valeur de 3 000 gauss du champ de résonance H_0 et pour un temps de relaxation T_2 de 10^{-7} s, ce rapport est d'environ $4 \cdot 10^{-7}$ pour $\Delta H = H_0$. Ceci montre que la valeur de χ'' devient très rapidement négligeable quand la quantité ΔH croît. En faisant le changement de variable : $H' = (H - H_0)$ où H_0 est la valeur du champ magnétique au centre de la raie d'absorption, nous pouvons effectuer l'intégration de χ'' entre $-\infty$ et $+\infty$. La fonction de forme de raie étant normalisée, nous obtenons :

$$(2.27) \quad J = \frac{\pi N}{2 \mu_0 k T Z} \left| (\mu_r)_{m \rightarrow n} \right|^2 g_n \cdot K \cdot \exp \left(- \frac{\epsilon_n}{kT} \right)$$

avec :

$$(2.28) \quad K = H_0 + \int_{-\infty}^{+\infty} H' \cdot g'(H') \cdot dH'$$

La fonction sous le signe somme est impaire ; par conséquent son intégrale entre les limites $-\infty$ et $+\infty$ est nulle.

L'intensité intégrée de la raie d'absorption est finalement donnée par :

$$(2.29) \quad J = \frac{\pi \omega_0 N}{2 \mu_0 k T \gamma_e Z} \left| (\mu_r)_{m \rightarrow n} \right|^2 g_n \exp \left(- \frac{\epsilon_n}{kT} \right)$$

En définissant un niveau d'énergie par l'ensemble des trois indices α , J et M , où J est le nombre quantique lié au moment angulaire total, M le nombre quantique lié à sa projection dans la direction du champ H et α l'ensemble des autres nombres quantiques, nous obtenons la relation suivante de l'intensité intégrée pour une transition simple entre deux niveaux quantiques α, J, M et α', J', M' :

$$(2.30) \quad J = \frac{\pi \omega_0 N}{2 \mu_0 k T \gamma_e Z} \cdot \left| \langle \alpha, J, M | \mu_r | \alpha', J', M' \rangle \right|^2 \cdot g_{\alpha, J, M} \exp \left(- \frac{\epsilon_{\alpha, J}}{kT} \right)$$

avec pour fonction de partition :

$$(2.31) \quad Z = \sum_{\alpha, J, M} g_{\alpha, J, M} \exp \left(- \frac{\epsilon_{\alpha, J}}{kT} \right)$$

Dans le cas où la raie d'absorption observée provient de transitions multiples partiellement résolues, l'expression précédente doit être sommée sur toutes les composantes, soit :

$$(2.32) \quad J = \frac{\pi \omega_0 N}{2 \mu_0 k T \gamma_e Z} \cdot \sum_{\alpha, J, M} \left[\left| \langle \alpha, J, M | \mu_r | \alpha', J', M' \rangle \right|^2 \cdot g_{\alpha, J, M} \exp \left(- \frac{\epsilon_{\alpha, J}}{kT} \right) \right]$$

Le nombre de centres paramagnétiques N qui contribuent à l'absorption d'énergie est donc égale à :

$$(2.33) \quad N = \frac{2\mu_0 kT}{\pi\omega_0} \cdot A \cdot J$$

en posant :

$$(2.34) \quad A = \frac{\gamma_e Z}{\sum_{\alpha, J, M} \left[|\langle \alpha, J, M | \mu_r | \alpha', J', M' \rangle|^2 \cdot g_{\alpha, J, M} \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon_{\alpha, J}}{kT}\right) \right]}$$

L'évaluation du nombre N de centres paramagnétiques se ramène finalement au calcul du facteur A et de l'intensité intégrée J de la raie d'absorption. La détermination de ces deux grandeurs est obtenue d'une part à partir des notions de spectroscopie quantique pour le facteur A , et d'autre part des données expérimentales pour l'intensité intégrée J . Dans le paragraphe suivant, nous allons examiner les trois différentes méthodes possibles de calcul de l'intensité intégrée J :

- a) Méthode de forme de raie valable seulement dans le cas des raies non déformées.
- b) Méthode de double intégration du signal d'absorption.
- c) Méthode du premier moment du signal d'absorption.

2.3 ————— CALCUL DE L'INTENSITE INTEGREE.

2.3.1 ————— METHODE DE FORME DE RAIE.

Dans le cas où la forme de la raie est parfaitement connue, on peut utiliser une méthode simple pour évaluer l'intensité intégrée. Pour une raie de Lorentz de largeur ΔH_L entre les points d'inflexion, l'intensité

intégrée est donnée par : [voir référence ¹⁵ page 799]

$$(2.35) \quad J = \frac{\pi}{\sqrt{3}} \cdot S_{pp} (\Delta H_L)^2$$

où S_{pp} est l'amplitude pic à pic de la dérivée première du signal d'absorption.

Expérimentalement, dans la plupart des cas, on obtient dans la phase gazeuse des raies d'absorption déformées, les principales causes de déformation ayant pour origines : l'amplitude de modulation, la vitesse d'enregistrement, la constante de temps du détecteur de phase. Il s'ensuit que l'expression ci-dessus ne peut fournir qu'une valeur très approchée de l'intensité intégrée, et cette méthode de calcul du nombre de centres paramagnétiques n'est pas très valable pour la phase gazeuse.

2.3.2 ————— METHODE DE DOUBLE INTEGRATION.

Une autre méthode de détermination de l'intensité intégrée consiste à effectuer directement une double intégration du signal d'absorption :

$$(2.36) \quad J = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\chi''}{dH} \right] dH \, dH$$

ou encore :

$$(2.37) \quad J \propto \frac{1}{H_m} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} S \, dH \right] dH$$

où H_m désigne l'amplitude de modulation du signal.

HALBACH ²⁰ a montré que cette relation de proportionnalité reste valable quelles que soient l'amplitude et la fréquence de modulation du signal. BENNETT et BLACKMORE ²¹ ont utilisé cette méthode de calcul dans l'étude de la post-décharge de l'hydrogène à des pressions comprises entre 1 Torr et 10 Torr. Les deux intégrations successives peuvent être

faites grâce à l'utilisation d'amplificateurs opérationnels montés en intégrateurs. D'après ces auteurs, en prenant une erreur de 10 % résultant de la coupure des ailes du signal, les concentrations atomiques peuvent être calculées avec une précision de 20 %.

Nous n'avons pas choisi cette méthode à cause des grosses difficultés inhérentes à sa réalisation technique. L'un des problèmes essentiels est d'éviter toute dérive de la ligne de base de l'enregistreur, susceptible d'engendrer une importante erreur. Cette dernière suit, en effet, une loi quadratique en fonction du temps, et, pour des durées d'enregistrement relativement longues (environ 30 secondes), les mesures sont entachées d'une trop grande erreur.

2.3.3 ——— METHODE DU PREMIER MOMENT.

2.3.3.1 ——— Relation entre l'intensité intégrée et le premier moment.

La méthode dite du premier moment du signal est celle que nous avons choisie pour nos calculs de concentrations atomiques. En faisant un changement d'origine et en intégrant par parties l'équation (2.21), on obtient :

$$(2.38) \quad J = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi'' d(H-H_0) = \left[(H-H_0) \chi'' \right]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} (H-H_0) \frac{d\chi''}{dH} dH$$

H_0 est la valeur du champ magnétique au centre de la raie. Le premier terme $\left[(H-H_0) \chi'' \right]_{-\infty}^{+\infty}$ est nul, il reste donc :

$$(2.39) \quad J = - \int_{-\infty}^{+\infty} (H-H_0) \frac{d\chi''}{dH} dH$$

D'après HALBACH [20], quelle que soit l'amplitude de modulation H_m du signal, la puissance absorbée lors d'une transition R.P.E. est proportionnelle au premier moment I ; nous pouvons écrire alors :

$$(2.40) \quad J \propto \frac{1}{H_m} \int_{-\infty}^{+\infty} (H-H_0) S dH$$

L'intégrale $I = \int_{-\infty}^{+\infty} (H-H_0)S \, dH$ est appelée premier moment du signal d'amplitude S .

Le problème posé est donc le calcul du premier moment I , c'est-à-dire de l'aire comprise entre la courbe $(H-H_0)S$ et l'axe des abscisses.

2.3.3.2 ——— Calcul du premier moment.

La plupart du temps les paramètres expérimentaux liés à l'appareillage utilisé restent invariables d'une expérience à une autre. Néanmoins, pour améliorer la qualité des enregistrements, on peut être parfois amené à travailler avec des niveaux d'énergie hyperfréquence différents. Dans le domaine d'énergie hyperfréquence où nous opérons, la détection suit une loi linéaire [22] ; le premier moment I du signal est proportionnel à la racine carrée de la puissance incidente, donc à l'amplitude H_1 du champ oscillant. La relation (2.40) peut se mettre sous la forme suivante :

$$(2.41) \quad J = \frac{k'}{H_m H_1 G} \cdot I$$

k' est une constante qui rend compte des paramètres invariables et G le gain du système d'amplification du signal.

D'autre part, comme les mesures accessibles sur l'enregistrement sont des mesures de longueur x , il est nécessaire de relier les distances x aux valeurs H du champ magnétique. En faisant la remarque, tout à fait justifiée dans le cadre de nos expériences, que les grandeurs x et H varient linéairement en fonction du temps dans un intervalle de temps assez étroit, on peut poser :

$$(2.42) \quad \frac{dH}{dx} = \frac{\Delta H}{\Delta x} = \lambda$$

Le coefficient d'étalonnage λ dépend de la nature de l'échantillon étudié, et doit être mesuré pour chaque gaz. En tenant compte de l'équation (2.42), la relation donnant l'intensité intégrée s'écrit :

$$(2.43) \quad J = \frac{k' \lambda^2}{H_m H_1 G} I'$$

avec :

$$(2.44) \quad I' = \int_{-\infty}^{+\infty} (x-x_0) S \, dx$$

Les enregistrements expérimentaux donnent la dérivée première de la courbe d'absorption en fonction du champ magnétique. A partir de ces enregistrements l'intégrale I' est calculée numériquement à l'aide d'un programme à l'ordinateur CII 10 070 utilisant la formule de Simpson :

$$(2.45) \quad \int_{-a}^{a+2h} f(x) dx = \frac{h}{3} [f(a) + 4 f(a+h) + f(a+2h)] + \frac{h^5}{90} f^{IV}(\xi)$$

avec :

$$a < \xi < a + 2h$$

Le pas h est choisi de telle façon que toutes les particularités de la courbe soient balayées aussi précisément que possible. L'erreur de cette méthode de calcul est négligeable vis-à-vis des différentes causes d'erreur liées à l'enregistrement. D'une façon générale, le calcul d'un premier moment nécessite environ deux cents échantillons de la courbe expérimentale.

A partir d'une certaine abscisse a , il devient difficile d'évaluer avec une précision suffisante l'amplitude S du signal, et l'on est amené à procéder à une coupure des bords de la courbe expérimentale. Dans le paragraphe suivant, nous allons discuter du facteur de correction que nous devons introduire pour compenser l'erreur commise en négligeant les bords du signal.

2.3.3.3 ——— Facteur de correction.

ULTEE [23] a vérifié expérimentalement que, pour une raie donnée et pour différentes valeurs de l'amplitude de modulation H_m du signal, les courbes représentant le rapport $\frac{S}{H_m}$ se superposent à partir d'une certaine abscisse a et qu'elles se confondent alors avec la raie lorentzienne pure. Ce résultat se traduit par la relation suivante :

$$(2.46) \quad \int_a^{\infty} \frac{S}{H_m} dH = \text{cte}$$

ou encore :

$$(2.47) \quad \frac{\Delta I}{H_m} = 2 \int_a^{\infty} (H-H_0) \frac{S}{H_m} dH = \text{cte}$$

$\Delta I = I - I_a$ représente la contribution des bords au premier moment.

En outre, la relation (2.41) implique que pour une raie donnée :

$$(2.48) \quad \frac{I}{H_m} = \int_{-\infty}^{+\infty} (H-H_0) \frac{S}{H_m} dH = \text{cte}$$

Le rapport des deux équations (2.47) et (2.48) donne :

$$(2.49) \quad \frac{\Delta I}{I} = 1 - \frac{I_a}{I} = \text{cte}$$

Nous avons calculé le rapport $\frac{I_a}{I}$ par intégration par parties en fonction de la largeur à mi-hauteur $\Delta H_{1/2}$ de la raie lorentzienne pure, et de l'abscisse a à partir de laquelle le rapport $\frac{\Delta I}{H_m}$ est constant. Nous obtenons l'expression suivante :

$$(2.50) \quad \frac{I_a}{I} = \frac{2}{\pi} \left[\text{Arctg.} \frac{a}{\frac{1}{2} \Delta H_{1/2}} - \frac{\frac{1}{2} a \Delta H_{1/2}}{\left(\frac{1}{2} \Delta H_{1/2} \right)^2 + a^2} \right]$$

La figure 1 représente la courbe de variation du rapport $\frac{I_a}{I}$ en fonction de $\frac{a}{\Delta H_{opt}}$. ΔH_{opt} est la distance qui sépare les maxima de la dérivée première de la courbe d'absorption d'amplitude pic à pic S_{pp} maximale (fig. 2). Nous avons la relation suivante pour une courbe de Lorentz :

$$(2.51) \quad \Delta H_{opt} = \sqrt{3} \Delta H_{1/2}$$

Expérimentalement, à partir du moment où, pour une raie donnée, nous avons évalué le rapport $\frac{a}{\Delta H_{opt}}$, nous pouvons connaître à partir de la courbe $\frac{I_a}{I} = f\left(\frac{a}{\Delta H_{opt}}\right)$ de la figure 1 le facteur de correction à utiliser dans le calcul du premier moment. Dans la plupart des cas, nous prenons une valeur de 5 à 6 pour ce rapport, ce qui revient à introduire un terme de correction de l'ordre de 20 % dans le calcul du premier moment du signal.

2.4 ————— EXPRESSION DE LA CONCENTRATION EN ESPECES PARAMAGNETIQUES.

En remplaçant l'intensité intégrée J par son expression (2.43) dans l'équation (2.33), nous obtenons, pour la concentration N en espèces paramagnétiques, la formule suivante :

$$(2.52) \quad N = \frac{2\mu_0 kT k'}{\pi \omega_0} \cdot \frac{A \lambda^2 I'}{H_m H_1 G}$$

Dans la pratique, les concentrations absolues sont calculées par comparaison avec un échantillon de référence dont la nature dépend de celle de l'échantillon étudié. En indiquant par o les grandeurs liées à la référence, la concentration N en espèces paramagnétiques est donnée par la formule :

$$(2.53) \quad N = \frac{H_{mo} H_{1o} G_o}{H_m H_1 G} \cdot \frac{A I'_o}{A_o I'_o} \cdot \left(\frac{\lambda}{\lambda_o}\right)^2 \cdot N_o$$

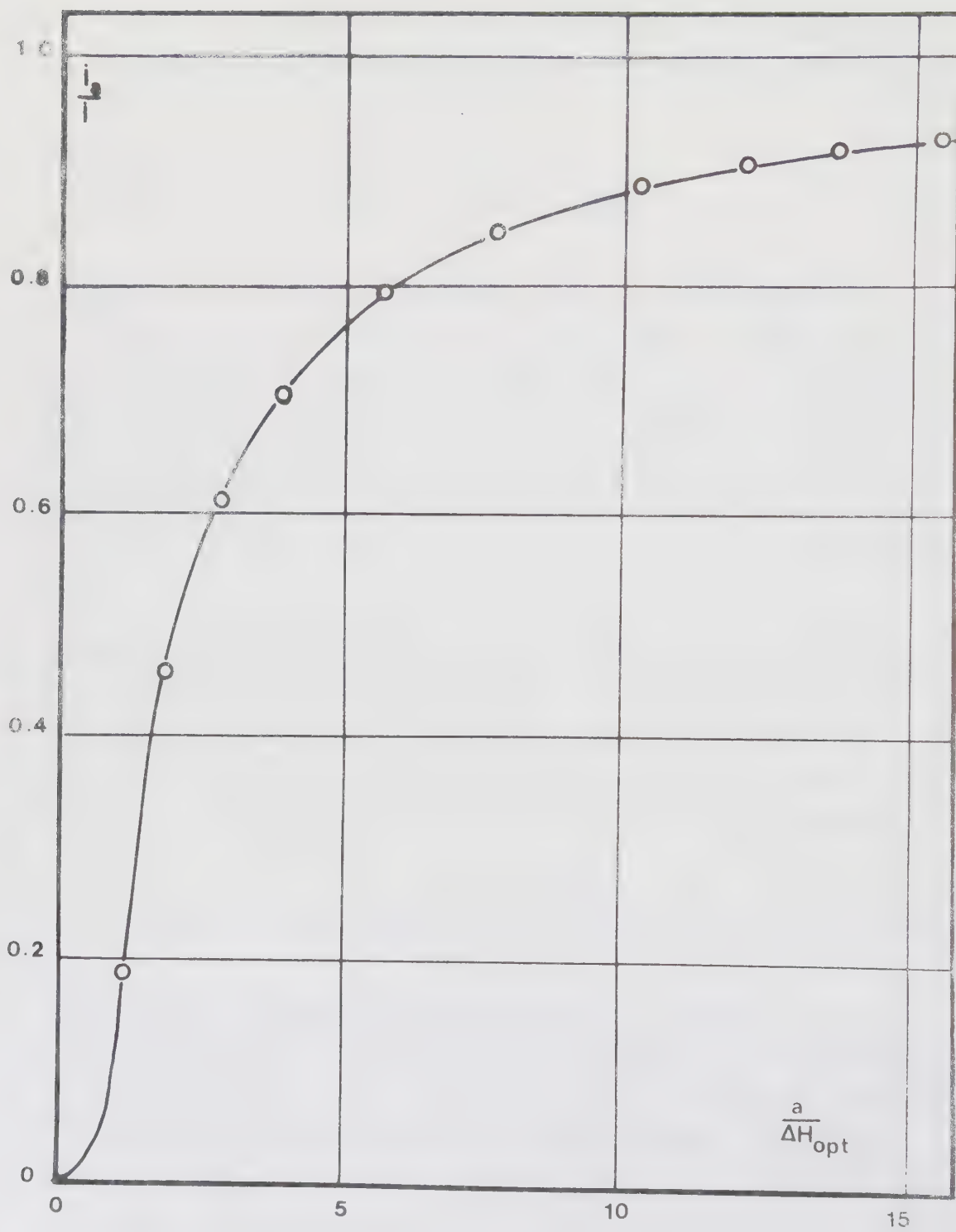


FIG. 1 COURBE DE CORRECTION THEORIQUE

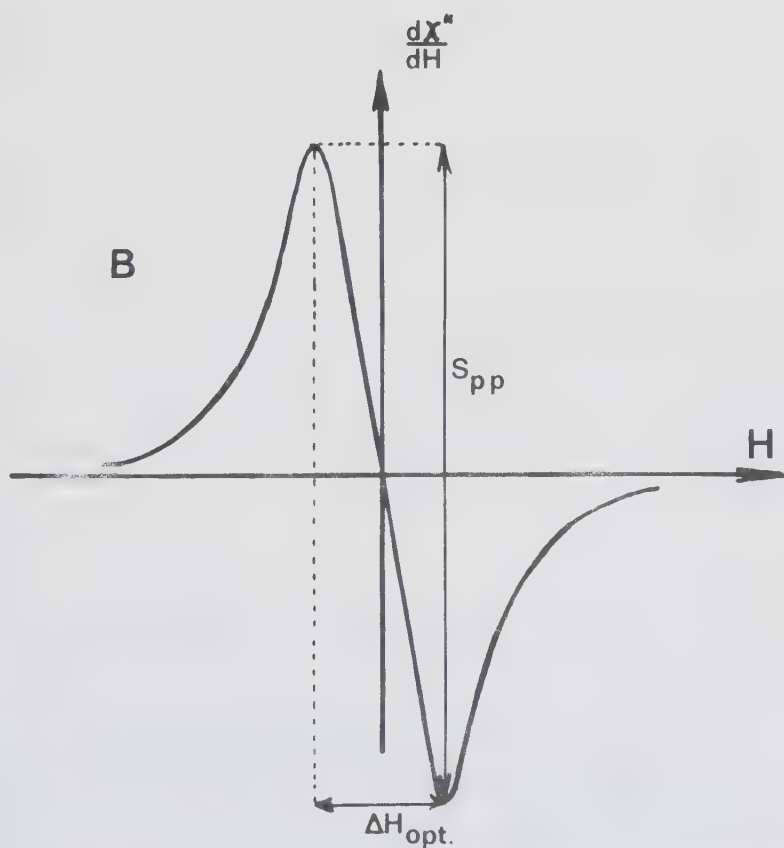
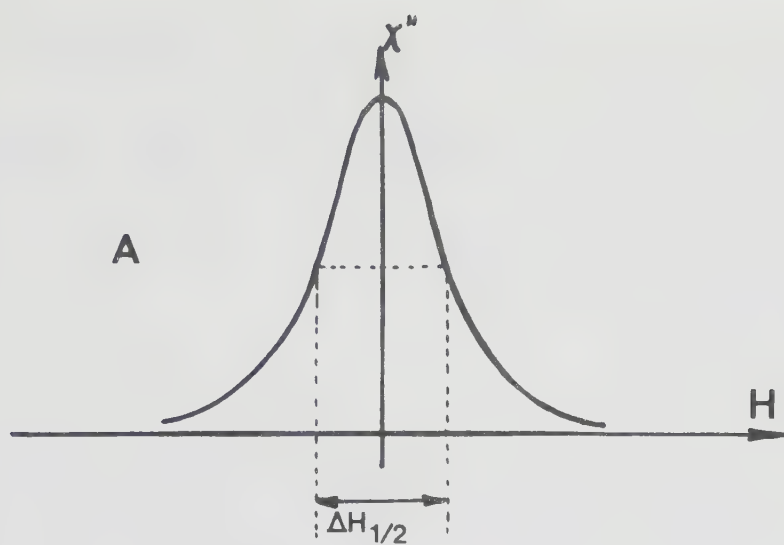


FIG. 2 A. COURBE D'ABSORPTION

B. DERIVÉE PREMIÈRE DE LA COURBE
D'ABSORPTION

Nous utilisons cette dernière formule pour le calcul des concentrations atomiques à partir des enregistrements expérimentaux de la dérivée première de la courbe d'absorption. Comme nous le verrons plus loin, il est parfois possible de prendre certains paramètres expérimentaux tels que le niveau d'énergie hyperfréquence, l'amplitude de modulation du signal, identiques pour le gaz étudié et pour la référence ; ceci entraîne une simplification des calculs.

3 _ Partie Expérimentale

3.1 ————— PRELIMINAIRES.

Le but de la manipulation est la mesure par R.P.E. dans la phase gazeuse des concentrations d'atomes paramagnétiques, et l'étude de leur cinétique de disparition dans la post-décharge. Le plasma est produit par excitation hyperfréquence à 2 450 MHz d'un courant gazeux sous des pressions de l'ordre du torr. Les atomes formés et les molécules non dissociées se propagent ensuite dans un tube à écoulement. Les atomes présents dans le plasma en relaxation sont détectés dans la cavité résonnante d'un spectromètre R.P.E.

L'étude de la cinétique de disparition des atomes dans la post-décharge est effectuée en faisant varier le temps qui sépare leur création de leur détection.

La figure 3 montre l'ensemble du montage expérimental que nous utilisons. Il comprend essentiellement trois parties : le dispositif hyperfréquence de production du plasma (cavité C_2), le dispositif à écoulement gazeux (tube I) et le spectromètre R.P.E. et ses accessoires (cavité C_1).

3.2 ————— DISPOSITIF DE PRODUCTION DU PLASMA.

3.2.1 ————— CHOIX DU TYPE DE DECHARGE.

L'extension croissante de l'emploi des décharges électriques pour la production d'atomes dans des systèmes à écoulement gazeux est due au fait qu'il est possible d'obtenir des concentrations élevées d'atomes dans un large domaine de pression $|^1|$ $|^{24}|$ $|^{25}|$. Les décharges peuvent être classées en trois principales catégories :

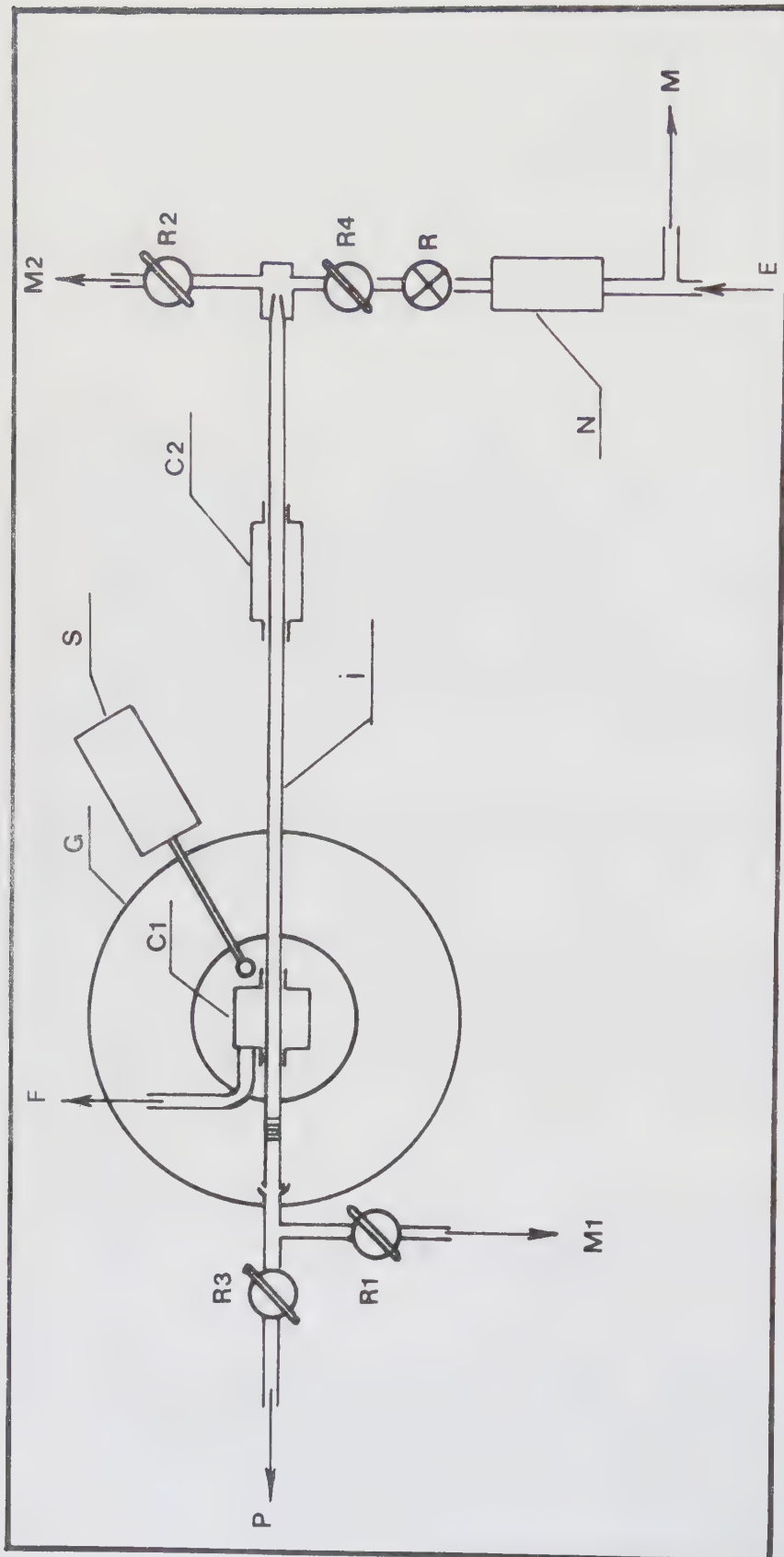


FIG. 3 ENSEMBLE DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

C1: Cavité R.P.E.
 C2: Cavité à décharge
 E : Arrivée du gaz
 F : Spectromètre R.P.E.
 G : Electro-aimant
 i : Tube de silice
 M1 M2 : Manomètres à membrane

N : Manomètre
 P : Débitmètre
 R1 R2 R3 R4 : Robinets à vide
 R : Robinet à pointeau
 S : Sonde protonique

1°/ Les décharges continues ou basse fréquence (exemple : tube de Wood).

2°/ Les décharges radio-fréquences, principalement dans le domaine des ondes métriques.

3°/ Les décharges hyperfréquences travaillant sur des longueurs d'onde inférieures aux précédentes.

Le premier type de décharge présente deux inconvénients majeurs : la présence d'électrodes internes susceptibles de contaminer le gaz et celle d'une haute tension.

Dans le second type, il est difficile d'envisager un contrôle précis de l'énergie à cause des pertes par rayonnement.

Par contre, les décharges hyperfréquences offrent de nombreux avantages [26]. La zone d'excitation du gaz est localisée et le degré de dissociation moléculaire est élevé sans qu'il y ait un échauffement excessif du gaz environnant. De plus, une telle décharge ainsi que la décharge radio-fréquence ne nécessite pas la présence d'électrodes internes et ne produit pas de rayonnement d'énergie hyperfréquence à l'extérieur, susceptible de perturber les mesures. Pour ces diverses raisons, nous avons adopté la solution de la décharge hyperfréquence.

3.2.2 ——— DESCRIPTION DU MONTAGE.

L'ensemble du dispositif d'excitation du gaz est représenté sur la figure 4. Le générateur hyperfréquence est un magnétron RK 5605 d'une unité de diathermie ; il fonctionne en bande S dans un domaine étroit de fréquence (2 425 à 2 475 MHz). Un régulateur automatique de tension placé entre le secteur et l'alimentation du magnétron permet d'éviter les variations brusques de la tension d'anode qui auraient pour effet de détériorer le tube. Nous avons apporté beaucoup de soin dans le calcul et la réalisation des connections, d'une part entre le magnétron et la ligne coaxiale et d'autre part entre cette dernière et la cavité de décharge afin de réduire le plus possible les réflexions au niveau de ces connections.

Une charge de 12 watt. montée sur l'un des bras d'un circulateur jouant ici le rôle d'un isolateur absorbe toute énergie réfléchie et par conséquent assure une protection supplémentaire du magnétron.

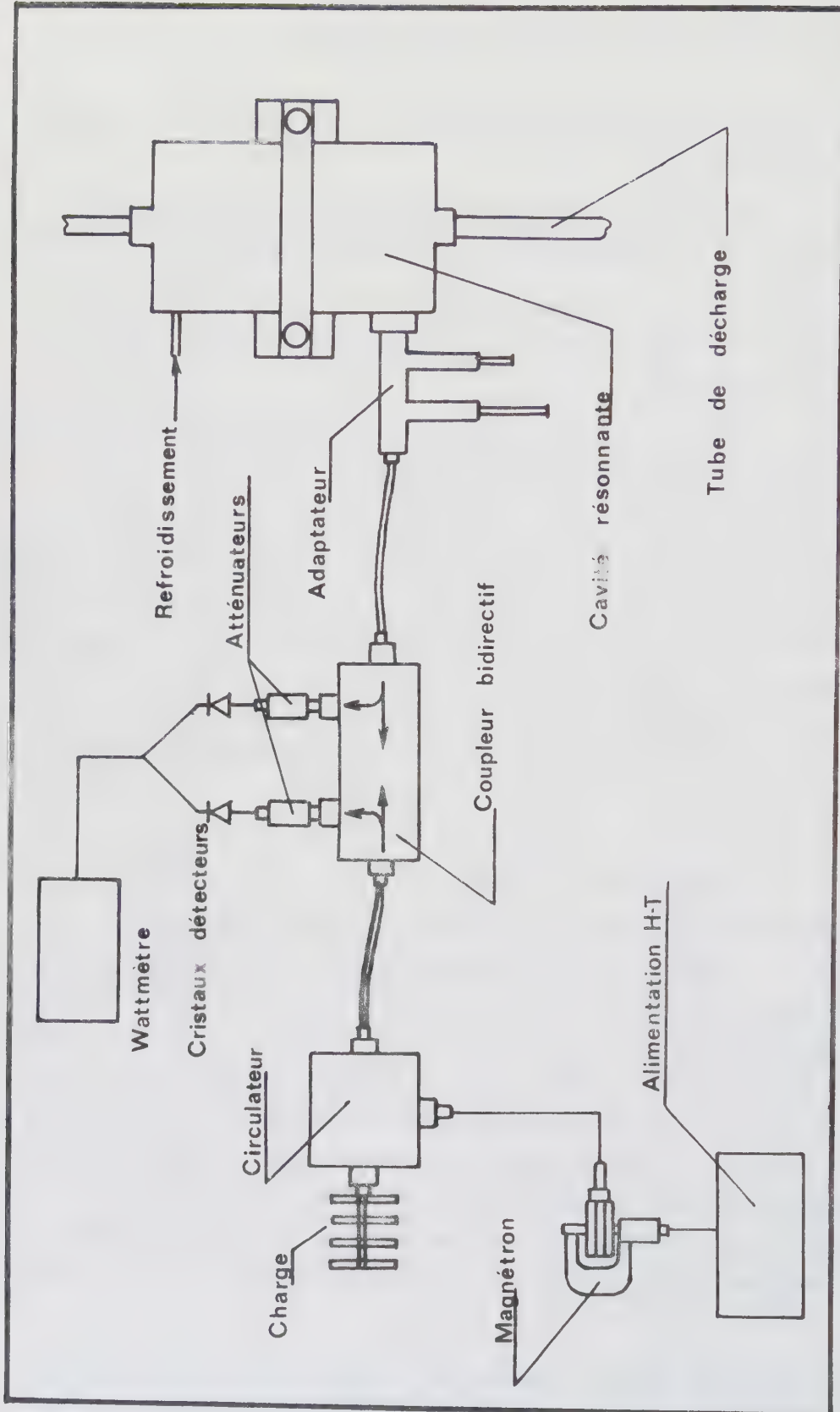


FIG. 4 ENSEMBLE DU DISPOSITIF HYPERFREQUENCE A 2450 MHz.

La puissance moyenne à la sortie du circulateur atteint au mieux 70 watt . Elle est mesurée avec une ligne qui comprend un coupleur bi-directif 30 db, un atténuateur à large bande 20 db, une monture coaxiale à thermistors et un milliwattmètre. De plus, ce dispositif permet de déterminer l'énergie fournie à la décharge à partir de la mesure des énergies incidente et réfléchie, et la valeur du taux d'ondes stationnaires (T.O.S.) qui renseigne sur l'adaptation d'impédance entre les différents composants du montage.

La cavité à décharge (figure 5) est du type coaxial ; elle est semblable à celle décrite par PEYRON [27]. Elle est réalisée entièrement en laiton et elle est formée de deux tubes coaxiaux dont le rapport des diamètres a été calculé de telle façon que l'impédance caractéristique soit égale à celle de la ligne. La longueur de la cavité est égale à une longueur d'onde $\lambda = 12,4$ cm. Le conducteur intérieur C est coupé à une distance $\frac{\lambda}{4}$ du flasque qui lui fait face pour ménager l'espace dans lequel se produit la décharge. Les extrémités E_1 et E_2 de la cavité ont des prolongements de longueur $\frac{\lambda}{4}$ formant des court-circuits et empêchant toute fuite d'énergie le long du tube conducteur central C. L'un de ces prolongements E_1 est vissé sur le flasque formant le fond de la cavité ; il est alors possible de le déplacer pour réaliser l'accord optimum. Cet accord dépend du tube à réaction, de la nature et de la pression du gaz. Un orifice B de diamètre 4 mm permet de refroidir la zone de décharge avec un courant d'air comprimé.

L'adaptation ligne coaxiale-cavité de décharge est faite avec un stub à deux pistons.

3.2.3 ——— PERFORMANCES.

Pour connaître les performances du montage hyperfréquence d'excitation, nous avons étudié les décharges dans l'oxygène, l'azote et l'hydrogène. Les gaz utilisés ont les degrés de pureté, respectivement : oxygène N48 ($O_2 > 99,998\%$), azote N48 ($N_2 > 99,998\%$) et hydrogène N55 ($H_2 > 99,9995\%$).

Dans le tableau 1, nous avons consigné les résultats obtenus pour le domaine d'existence du plasma et le taux de réflexion Γ de la cavité coaxiale. Pour effectuer ces mesures, nous avons établi la décharge à une pression d'environ 1 torr et nous avons fait croître ou décroître cette dernière jusqu'à ce que la luminescence disparaisse. P_{min} et P_{max} sont les valeurs

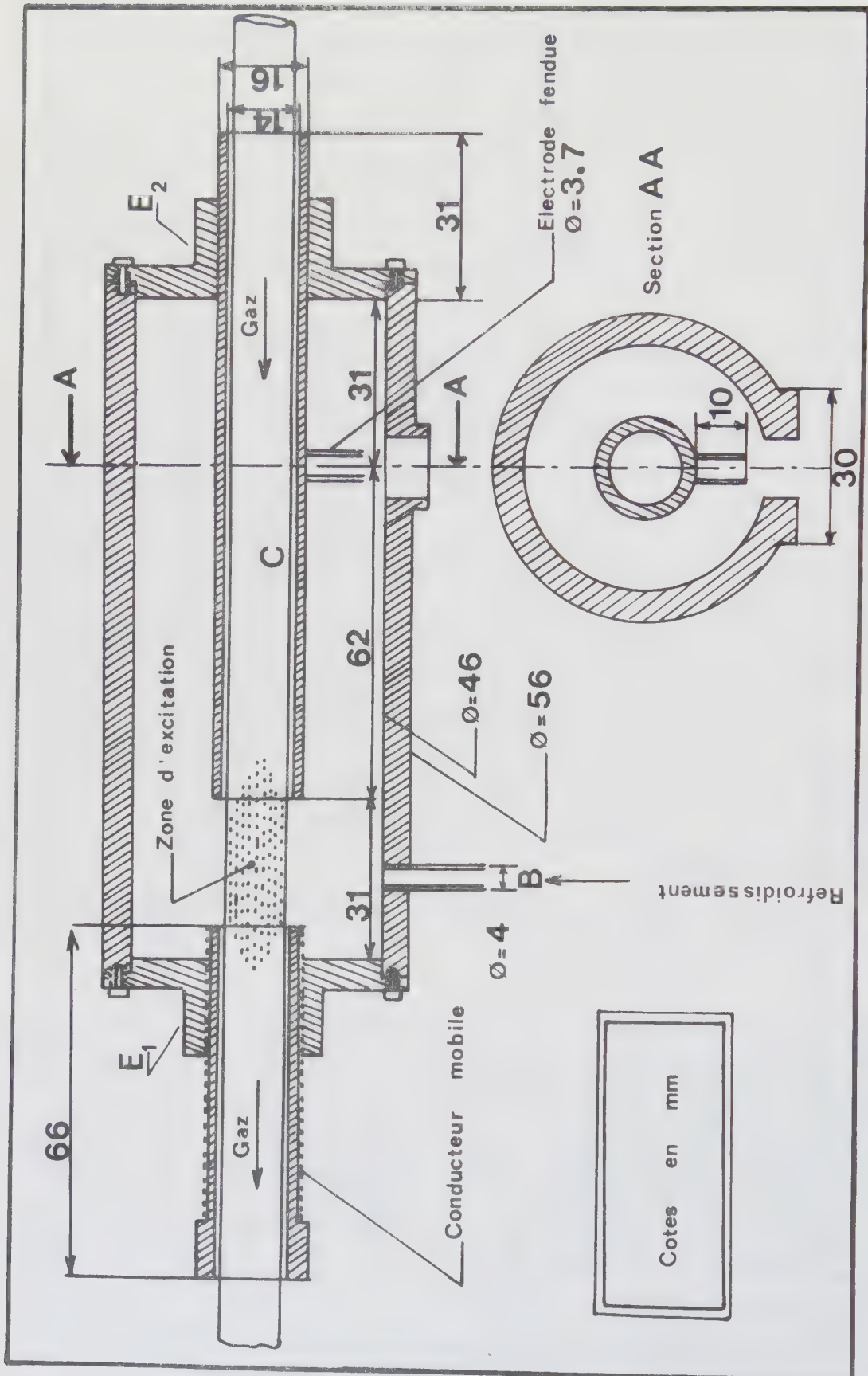


FIG. 5 CAVITE D'EXCITATION HYPERFREQUENCE

des pressions minimale et maximale pour lesquelles la décharge est toujours entretenue. L'énergie hyperfréquence incidente fournie par le magnétron est maintenue constante et égale à 70 watt .

O ₂ luminescence vert-jaune					N ₂ luminescence jaune					H ₂ luminescence rouge vif				
Domaine d'existence		Γ Taux de réflexion en %			Domaine d'existence		Γ Taux de réflexion en %			Domaine d'existence		Γ Taux de réflexion en %		
P _{min} torr	P _{max} torr	10 ⁻¹ torr	1 torr	5 torr	P _{min} torr	P _{max} torr	10 ⁻¹ torr	1 torr	5 torr	P _{min} torr	P _{max} torr	10 ⁻¹ torr	1 torr	5 torr
4.10 ⁻²	> 20	13	11	17	<10 ⁻²	>20	10	9	13	5.10 ⁻²	9	15	7	16

Tableau 1 - *Domaine de fonctionnement du plasma avec la cavité coaxiale à 2 450 MHz.*

Pour l'oxygène et l'azote, la luminosité est intense et persite encore à la pression P_{max} tandis que pour l'hydrogène elle décroît brusquement à environ 3 torr. Dans ce dernier cas, le domaine d'existence du plasma est plus restreint. Pour les trois gaz, on observe un taux minimum de réflexion à 1 torr.

Nous avons comparé ces décharges et celles obtenues avec un générateur H.F. 50 MHz qui est utilisé dans d'autres montages au laboratoire [7] [8] [11] [12] et qui délivre une puissance de même ordre de grandeur. Dans tous les cas, la luminosité est plus forte pour les décharges obtenues avec la cavité coaxiale, et avec le générateur 50 MHz la pression maximale de fonctionnement ne dépasse guère 3 torr.

En conclusion, il est clair que l'emploi des cavités hyperfréquences pour la production des plasmas est plus approprié et offre un grand nombre d'avantages :

- efficacité plus grande d'excitation, de dissociation,
- possibilité de contrôle de l'énergie fournie au plasma,
- domaine de fonctionnement plus étendu,
- mise en oeuvre pratique plus aisée.

VIDAL et ses collaborateurs [28] [29] ont décrit récemment deux cavités hyperfréquences coaxiales I et II qui sont des versions améliorées de la cavité n° 5 décrite par BROIDA [26]. Ils ont déterminé le domaine de fonctionnement en étudiant les décharges dans les trois gaz H_2 , N_2 et Ar. Avec les deux cavités, ils trouvent une pression minimale $P_{\min}$ inférieure à 3.10^{-5} torr. La pression maximale moyenne reste constante avec les trois gaz et elle est respectivement de 620 torr et 930 torr pour les deux cavités.

Précisons enfin que l'utilisation simultanée des générateurs H.F. à couplage inductif ou capacitif et du spectromètre R.P.E. est délicate et pose le problème de la protection des composants semi-conducteurs du spectromètre contre le rayonnement H.F. (principalement les diodes).

3.3 ——— DISPOSITIF A ECOULEMENT GAZEUX.

A la sortie de la bouteille, le gaz traverse successivement un manodétendeur, un rotamètre muni d'un régulateur de pression et une vanne à pointeau (Balzers RNV 27). Le débit de gaz peut être réglé approximativement entre 10^{-4} et 10 torr.l.s⁻¹.

L'écoulement gazeux est effectué à l'aide d'un système classique vannes d'admission et de pompes (pompe primaire à palettes $0,8$ l.s⁻¹ et pompe secondaire à diffusion à vapeur d'huile 80 l.s⁻¹). Les pressions amont et aval dans la cellule d'étude sont mesurées au moyen de deux jauges à membrane M_1 et M_2 (figure 3, page 22) qui donnent des indications absolues. Comme nous le verrons plus loin, la précision du calcul des concentrations atomiques est directement liée à celle de la mesure de la pression ; dans ces conditions, nous effectuons régulièrement le réétalonnage des deux manomètres à membrane avec une jauge de MacLeod.

La cellule d'étude, réalisée en quartz de synthèse de qualité tétrasil, mesure 140 cm de longueur et 9 mm de diamètre intérieur. Son épaisseur, réduite à une valeur minimale d'environ $0,75$ mm, est telle que les pertes

diélectriques soient très faibles dans la cavité résonnante du spectromètre R.P.E.

Pour éviter un dégazage trop important et toute contamination du gaz, les canalisations d'arrivée du gaz sont en métal ou en nylon, et l'emploi de graisse à vide est réduit à son strict minimum (un seul raccord en verre).

3.4 ——— SPECTROMETRE R.P.E.

3.4.1 ——— DESCRIPTION.

Nous utilisons un spectromètre R.P.E. Brücker du type Ber 402 b. muni de deux canaux de modulation du signal respectivement à 4 040 Hz et à 100 KHz. La fréquence de fonctionnement du klystron, voisine de 9 300 MHz, est mesurée à l'aide d'un ondemètre à absorption monté en dérivation sur la ligne hyperfréquence et dont la précision en lecture directe peut être ramenée à $\pm 0,05$ % par l'utilisation d'une courbe de correction. Un système électronique d'asservissement en fréquence (S.A.F.) permet d'ajuster constamment la fréquence d'émission du klystron sur la fréquence de résonance de la cavité résonnante de mesure. Nous disposons de deux cavités de mesure, l'une parallélépipédique opérant suivant le mode T_{012} et l'autre cylindrique fonctionnant suivant le mode TE_{011} . L'utilisation de l'une ou l'autre des cavités dépend de la nature de l'étude entreprise.

3.4.2 ——— SENSIBILITE LIMITE.

Dans des travaux préliminaires ^[30], nous avons fait des mesures pour déterminer la sensibilité limite du spectromètre ; l'échantillon utilisé était une solution benzénique de D.P.P.H. (α,α' diphényl β picrylhydrazyle) de concentration 10^{-5} M. La poudre de D.P.P.H. était préalablement purifiée par une méthode de recristallisation successives dans des solvants appropriés ^[31]. La sensibilité limite rapportée à une largeur de raie de 1 gauss et à un rapport signal/bruit égal à 1 est donnée par la formule suivante :

$$(3.1) \quad N_{\min} = \frac{N_0}{\Delta H_{1/2} \frac{S}{B}} \cdot \sqrt{\tau}$$

$N_{\min}$ est le nombre minimal détectable de spins,

N_0 la concentration en spins de l'échantillon,

$\Delta H_{1/2}$ la largeur à mi-hauteur de la raie d'absorption,

$\frac{S}{B}$ le rapport signal/bruit,

τ la constante de temps du détecteur de phase.

Nous avons obtenu une valeur $N_{\min}$ de $2 \cdot 10^{12}$ spins ; une telle sensibilité est suffisante pour nos études dans les post-décharges où les concentrations en espèces paramagnétiques sont de l'ordre de 10^{15} cm^{-3} .

3.4.3 ——— DISPOSITIF DE MESURE DU CHAMP MAGNETIQUE CONTINU.

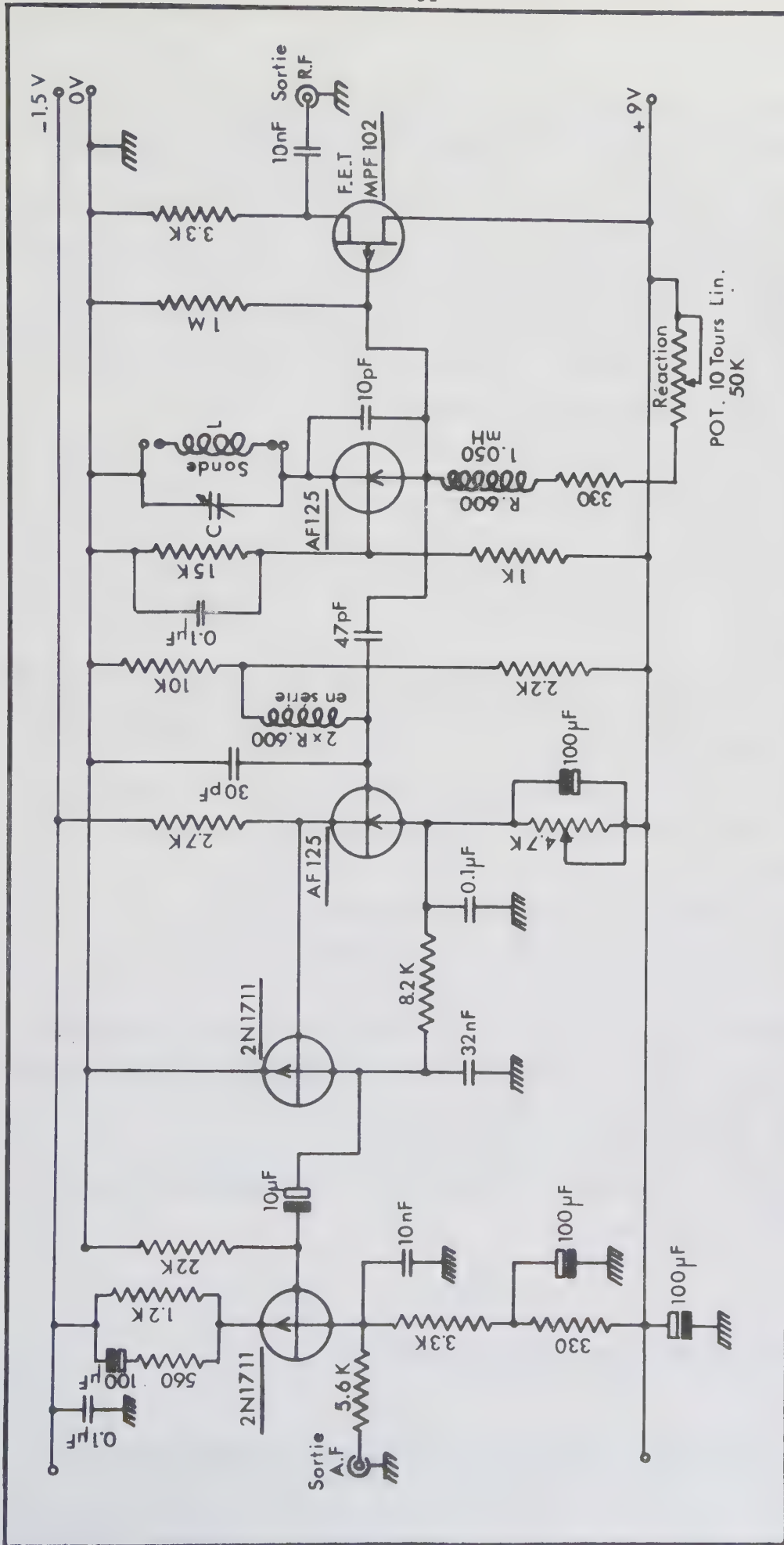
3.4.3.1 ——— Introduction.

Dans le paragraphe 2.3.3.2 du précédent chapitre, nous avons vu qu'il est nécessaire de connaître l'étalonnage en champ magnétique de l'enregistrement du signal d'absorption R.P.E. De plus, cet étalonnage sert aussi à localiser et à identifier les raies dans les différents spectres obtenus. Pour mesurer le champ magnétique continu H fourni par l'électroaimant (VARIAN V 4012 A), nous avons réalisé un banc de mesure qui utilise un magnétomètre à résonance magnétique nucléaire S (figure 3, page 22). Deux versions du magnétomètre ont été réalisées dont la première entrainait dans le cadre de nos travaux antérieurs (thèse de 3ème cycle [32] [33]).

3.4.3.2 ——— Description du magnétomètre.

La figure 6 montre l'ensemble du circuit électronique du magnétomètre à résonance magnétique nucléaire dans sa nouvelle version. Pour améliorer les performances de l'ancien appareil de mesure, nous avons apporté d'importantes modifications sur les points suivants.

Le nouveau générateur R.F. utilise un transistor AF 125 monté en



- FIG-6 MAGNETOMETRE A RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE. -

base commune et à couplage capacitif collecteur-émetteur *. La bobine L et le condensateur variable C forment le circuit oscillant. Le contrôle, plus précis, du niveau de la réaction du générateur R.F. est assuré au moyen d'un potentiomètre linéaire (10 tours, 50 K Ω).

Les variations du niveau R.F. du générateur dues à celles du coefficient de surtension du circuit oscillant L C sont détectées à l'aide d'un deuxième transistor A F 125 monté en détecteur. Pour l'amplification B.F. du signal, nous utilisons deux transistors au silicium 1N 1711 à faible bruit et à grande stabilité thermique.

La mesure de la fréquence de résonance n'est plus faite par couplage inductif, mais par l'intermédiaire d'un étage amplificateur-séparateur à transistor à effet de champ M.P.F. 102. L'utilisation du transistor à effet de champ avec impédance élevée permet de résoudre le problème délicat de l'adaptation d'impédance entre le fréquencesmètre et le magnétomètre.

En outre, nous avons étendu le domaine des mesures grâce à l'utilisation de trois sondes de dimensions plus réduites. Les sondes sont reliées au générateur R.F. par un coaxial constitué par un tube en laiton de longueur environ 30 cm, un fil tendu suivant l'axe servant de conducteur intérieur. Les trois gammes de mesure dont nous disposons sont les suivantes :

sonde 1	:	2 400	à	4 300	gauss
sonde 2	:	3 600	à	6 000	gauss
sonde 3	:	5 000	à	8 800	gauss.

L'échantillon utilisé est une solution aqueuse d'ions paramagnétiques (Mn SO₄), la présence des ions ayant pour effet de diminuer fortement les temps de relaxation des protons de l'eau. La concentration des solutions est, exactement mesurée, égale à M/10.

La valeur en gauss du champ magnétique H est déterminée à partir de la relation suivante :

$$(3.2) \quad H = 234,87 \nu$$

la fréquence de résonance ν étant exprimée en MHz.

* Le choix de ce type de transistor est dicté par son faible coût et sa disponibilité. De plus, il donne des performances meilleures.

3.4.3.3 ——— Principe de la mesure et performances.

La figure 7 représente l'ensemble du dispositif de mesure du champ magnétique dont le principe de fonctionnement est le suivant. Le signal engendré aux bornes de la bobine L (figure 6, page 31) du circuit oscillant lors du passage à la résonance est modulé en B.F. et appliqué à l'entrée verticale Y de l'oscillographe cathodique ; le balayage horizontal X est fourni par le secteur à travers un déphaseur.

Les photographies 1 et 2 montrent des signaux de résonance des protons de l'eau obtenus dans différentes conditions d'observation. L'amplitude des signaux est d'environ 500 mV et le rapport signal/bruit est supérieur à 10. Par rapport aux résultats antérieurs, nous obtenons une amélioration très sensible sur ces deux points (amplitude 50 mV, rapport signal/bruit = 7).

Enfin, notons que, dans notre cas, la seule limite à la précision de mesure est l'incertitude sur le repérage de la raie ; la précision de la mesure du champ magnétique atteinte ici est de 10^{-4} . De plus, la stabilité dans le temps des oscillations R.F. est au moins égale à 10^{-5} .

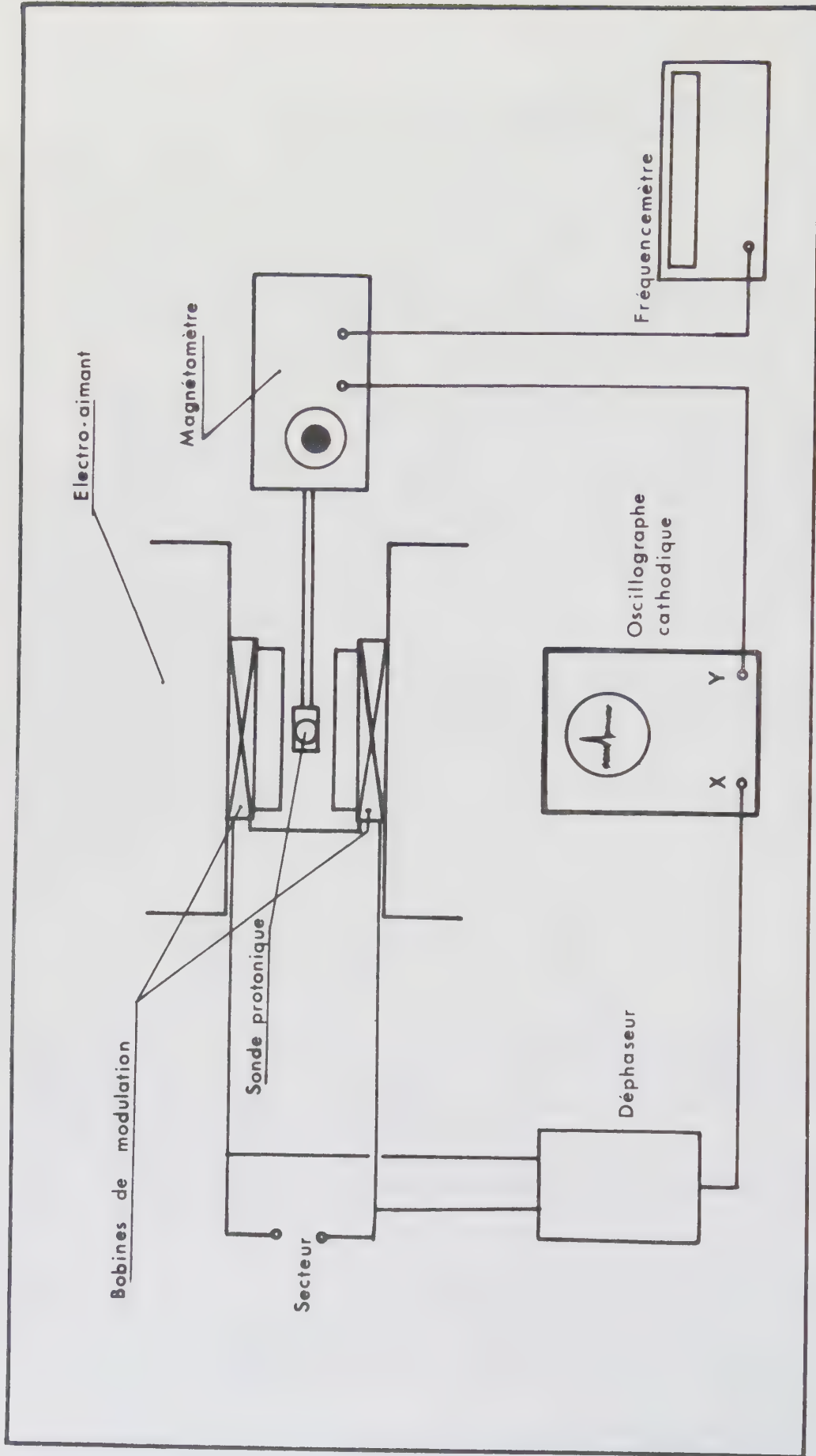
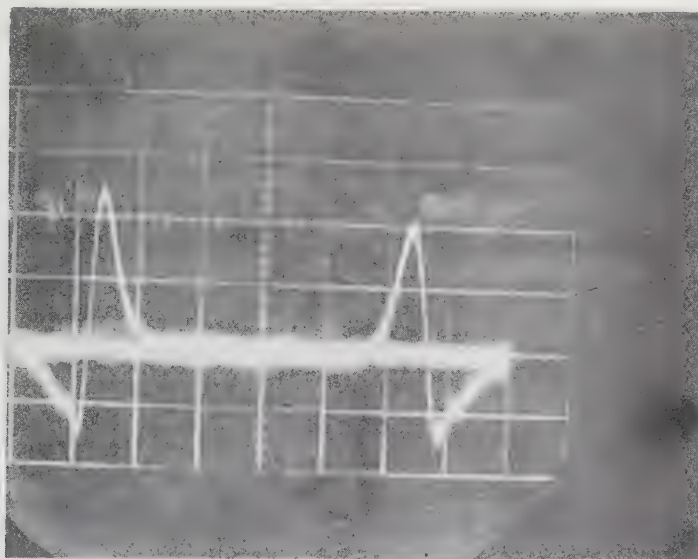
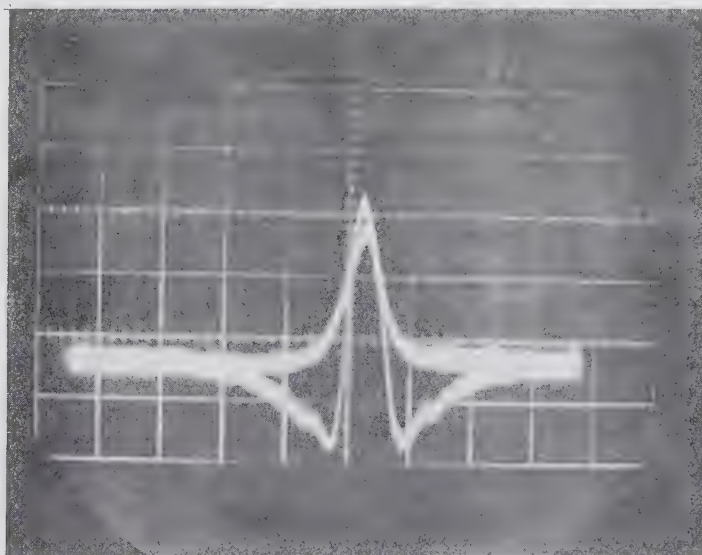


FIG. 7 ENSEMBLE DU DISPOSITIF DE MESURE DU CHAMP MAGNETIQUE CONTINU



Photographie 1 - Signaux de résonance protonique pour $H = 3\,840$ gauss. Déphasage de $\frac{\pi}{2}$ entre la tension de balayage de l'oscilloscope et le champ de modulation.



Photographie 2 - Signaux de résonance protonique pour $H = 3\,840$ gauss. Déphasage nul entre la tension de balayage de l'oscilloscope et le champ de modulation.

4 _ Mesure des Intensités Intégrées par la Méthode du Premier Moment

4.1 ——— CHOIX DE L'OXYGENE MOLECULAIRE.

Pour tester la validité de la méthode du premier moment dans le calcul des intensités intégrées des raies d'absorption et pour connaître la précision des mesures, en particulier en introduisant la correction théorique, nous avons étudié le spectre R.P.E. de l'oxygène moléculaire^[34]. De plus ce travail nous permet de sélectionner les raies d'étalonnage qui serviront par la suite pour le calcul des concentrations d'atomes paramagnétiques dans les post-décharges.

Le choix de l'échantillon de référence dépend essentiellement de la phase dans laquelle l'étude est effectuée. Le D.P.P.H. en poudre ou dilué dans un solvant à faible perte diélectrique est le plus fréquemment utilisé. D'autres substances, très stables, tels que le cristal de rubis ($0,5\% \text{ Cr/Al}_2\text{O}_3$)^[35], l'arseniate de magnésium^[36], $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ^[37] ^[38] etc sont citées dans la littérature. Dans la phase gazeuse, O_2 est l'échantillon le plus utilisé comme étalon^[19] ^[39] ^[40] ^[41] bien que des auteurs comme FILIPOVICH et SANDERS^[42] d'une part et WESTENBERG et DE HAAS^[43] d'autre part ont employé un mélange $\text{O}^{16}\text{O}^{18}$ et NO. Le choix de l'oxygène moléculaire est justifié par les considérations suivantes :

- comme nous le verrons plus loin, le spectre de O_2 est très riche en raies et il est aisé de choisir des raies suffisamment intenses et ne présentant pas de recouvrement avec une raie voisine ;

- dans des conditions bien définies de pression et de température, la concentration moléculaire est connue avec une grande précision ;

- l'échantillon de référence et celui étudié sont dans la même phase et par conséquent le facteur de remplissage de la cavité résonnante de mesure est le même pour les deux gaz.

4.2 ——— SPECTRE R.P.E. DE O_2 .

Pour déterminer les conditions optimales d'enregistrement du spectre de O_2 , nous avons examiné l'influence de certains paramètres expérimentaux sur la forme et l'intensité des raies. Cette étude est faite avec la raie B située à 5 452 gauss. Les figures 8 et 9 représentent les courbes de variation de l'amplitude pic à pic S_{pp} et de la largeur de raie ΔH en fonction de l'amplitude de modulation H_m du signal et de la pression P du gaz.

D'après la figure 8, l'amplitude S_{pp} atteint une valeur maximale pour une amplitude de modulation du signal de 400 mgauss, et pour cette dernière valeur, elle passe par un maximum pour une pression de 0,60 torr (figure 9). La largeur de la raie mesurée dépend linéairement de la pression du gaz ; ce résultat est tout à fait conforme à la théorie de l'effet d'élargissement par collision.

Les figures 10 à 13 montrent le spectre de O_2 enregistré en écoulement continu dans les conditions suivantes de pression et d'amplitude de modulation :

$$P = 1 \text{ torr}$$

$$H_m = 400 \text{ mgauss}$$

Dans un domaine de champ magnétique s'étendant de 2 500 gauss à 8 500 gauss, nous avons compté environ 175 raies. Le spectre est beaucoup plus riche et plus intense du côté des champs élevés.

Les raies d'étalonnage, de structure simple et suffisamment intenses, que nous avons choisies sont repérées par les lettres A, B, C, D, E et F dont les attributions sont indiquées plus loin (tableau 2, page 46).

4.3 ——— COMPARAISON DES RAPPORTS THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX DES INTENSITES INTEGREES.

4.3.1 ——— RAPPORTS THEORIQUES DES INTENSITES INTEGREES.

Dans le chapitre 2, nous avons vu que, pour une raie de structure

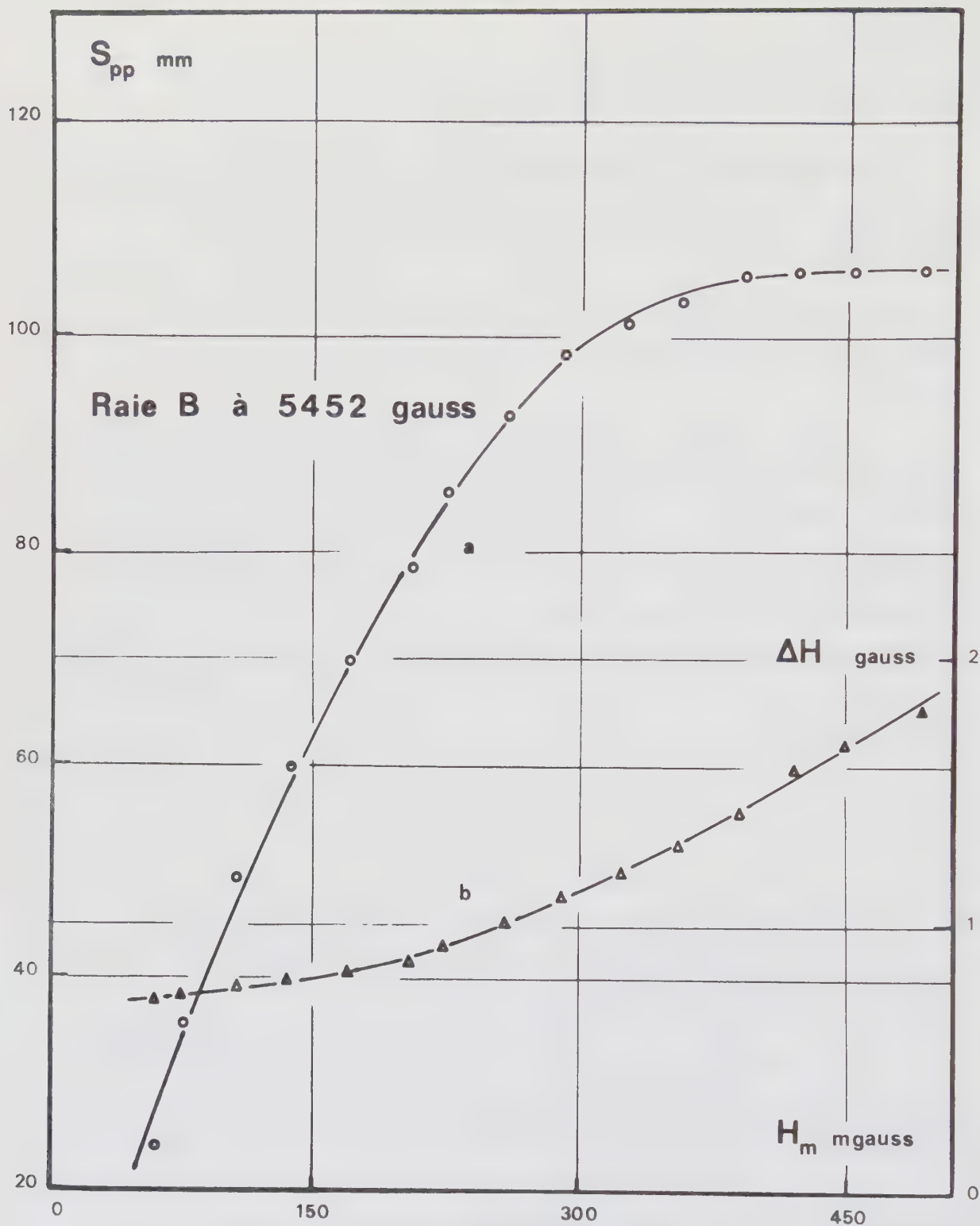


FIG. 8 INFLUENCE DE L'AMPLITUDE DE MODULATION SUR
 a - L'AMPLITUDE DU SIGNAL
 b - LA LARGEUR DE RAIE

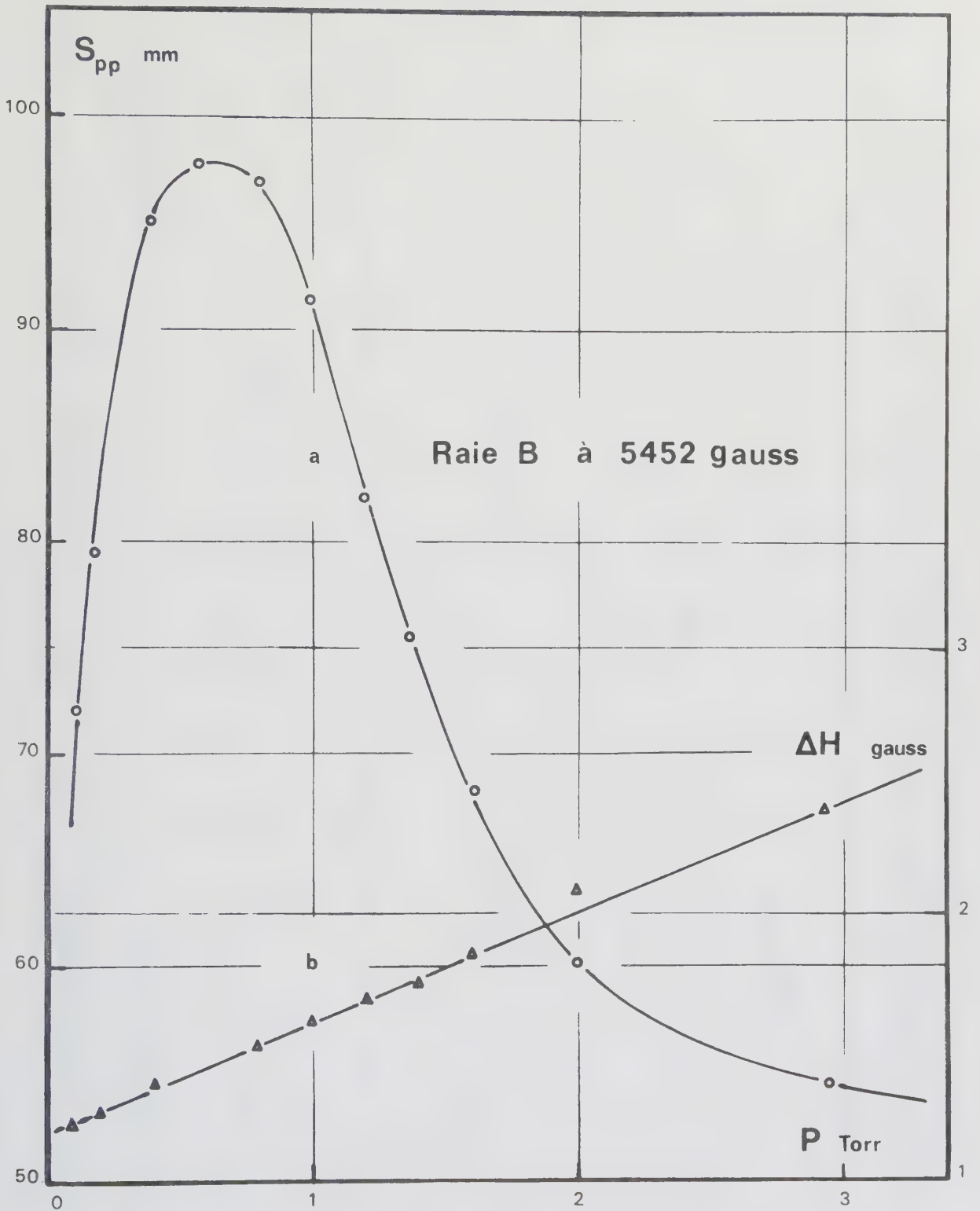


FIG. 9 INFLUENCE DE LA PRESSION SUR
 a - L'AMPLITUDE DU SIGNAL
 b - LA LARGEUR DE RAIE



FIG. 10 SPECTRE DE R.P.E. DE L'OXYGENE MOLECULAIRE ENTRE 2400 ET 3400 GAUSS
PRESSION = 1.00 Torr

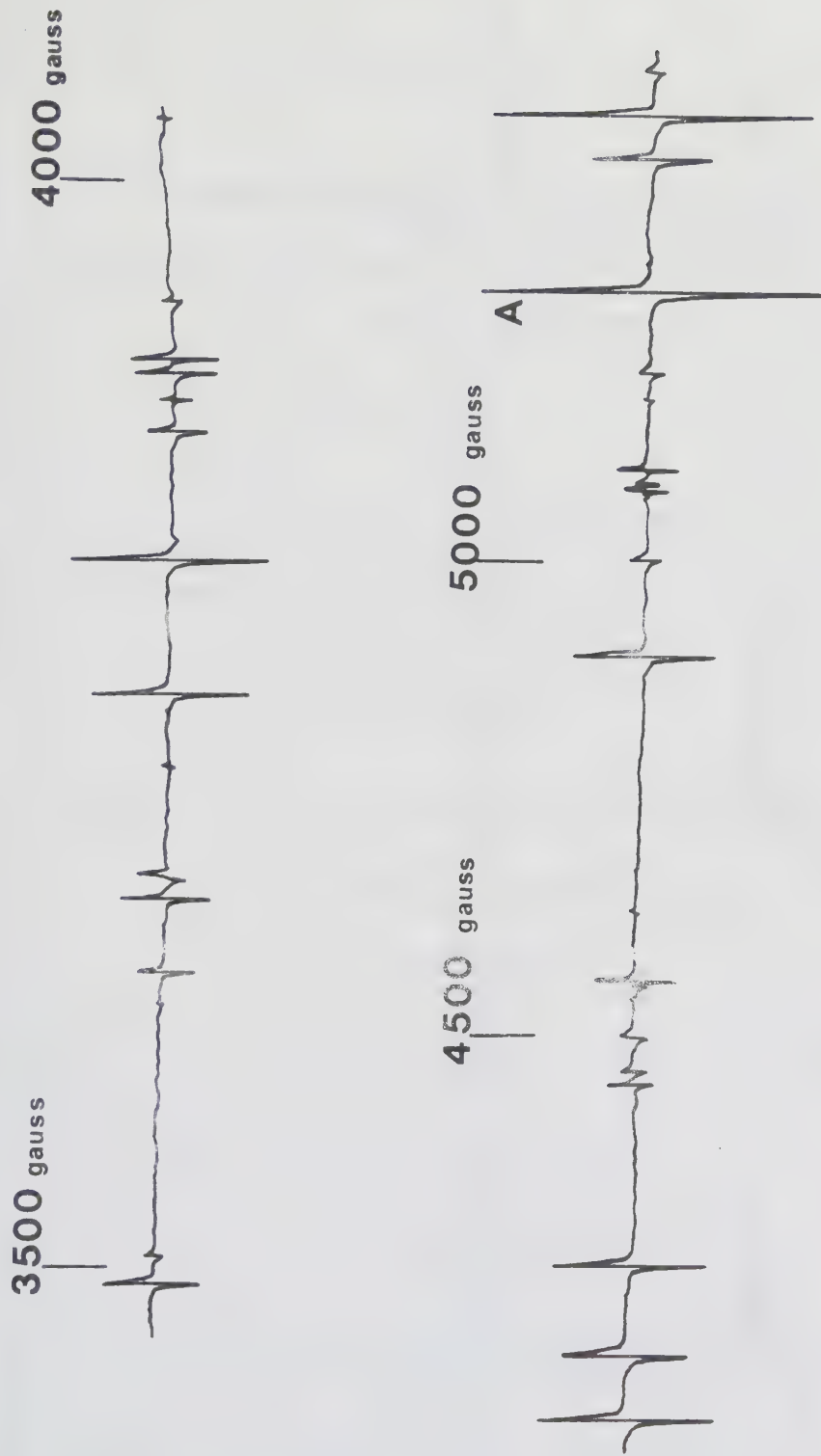


FIG. 11 SPECTRE DE R.P.E. DE L'OXYGENE MOLECULAIRE ENTRE 3400 ET 5400 GAUSS
PRESSION = 1.00 Torr

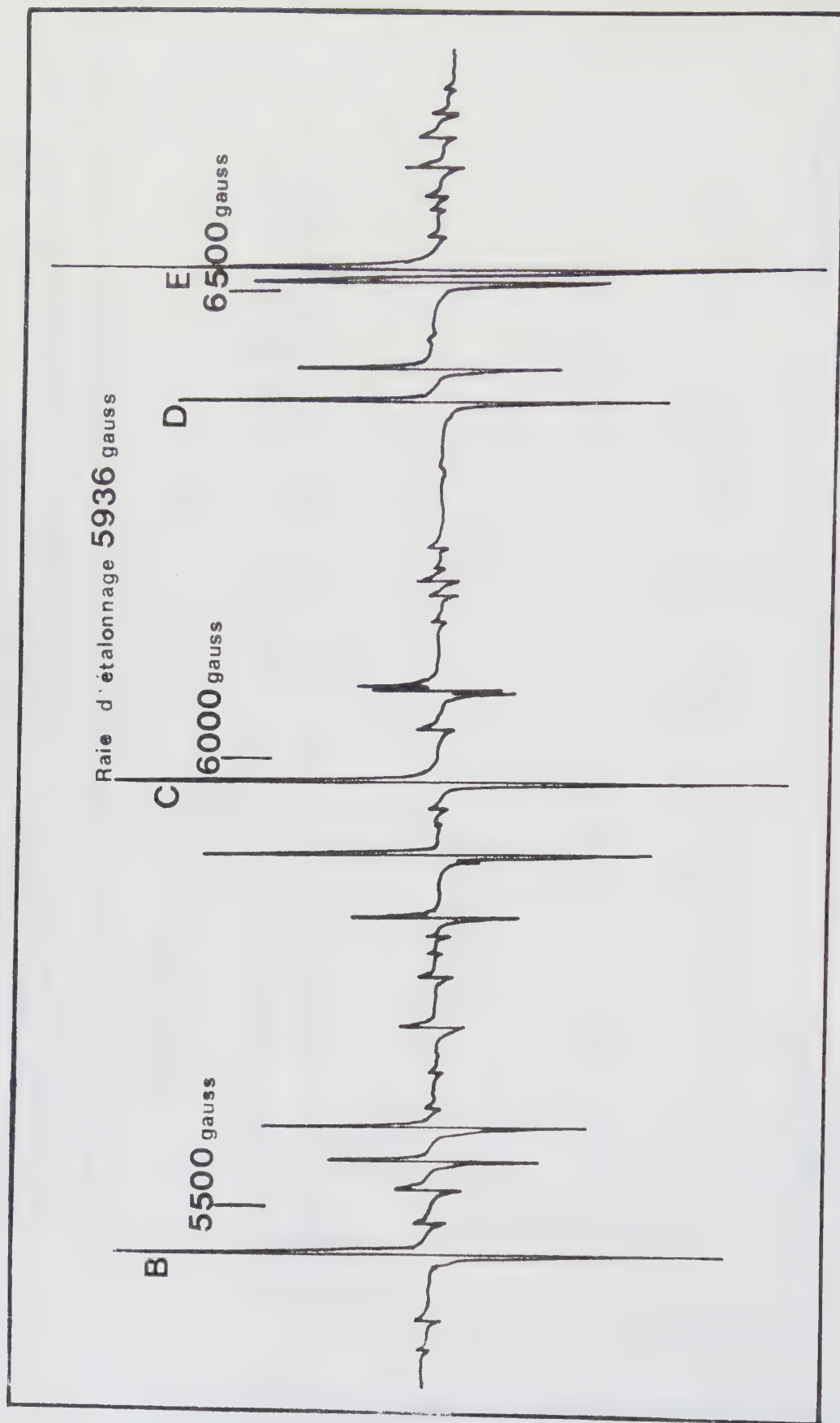


FIG. 12 SPECTRE DE R.P.E. DE L'OXYGENE MOLECULAIRE ENTRE 5400 ET 6700 GAUSS
PRESSION = 1.00 Torr

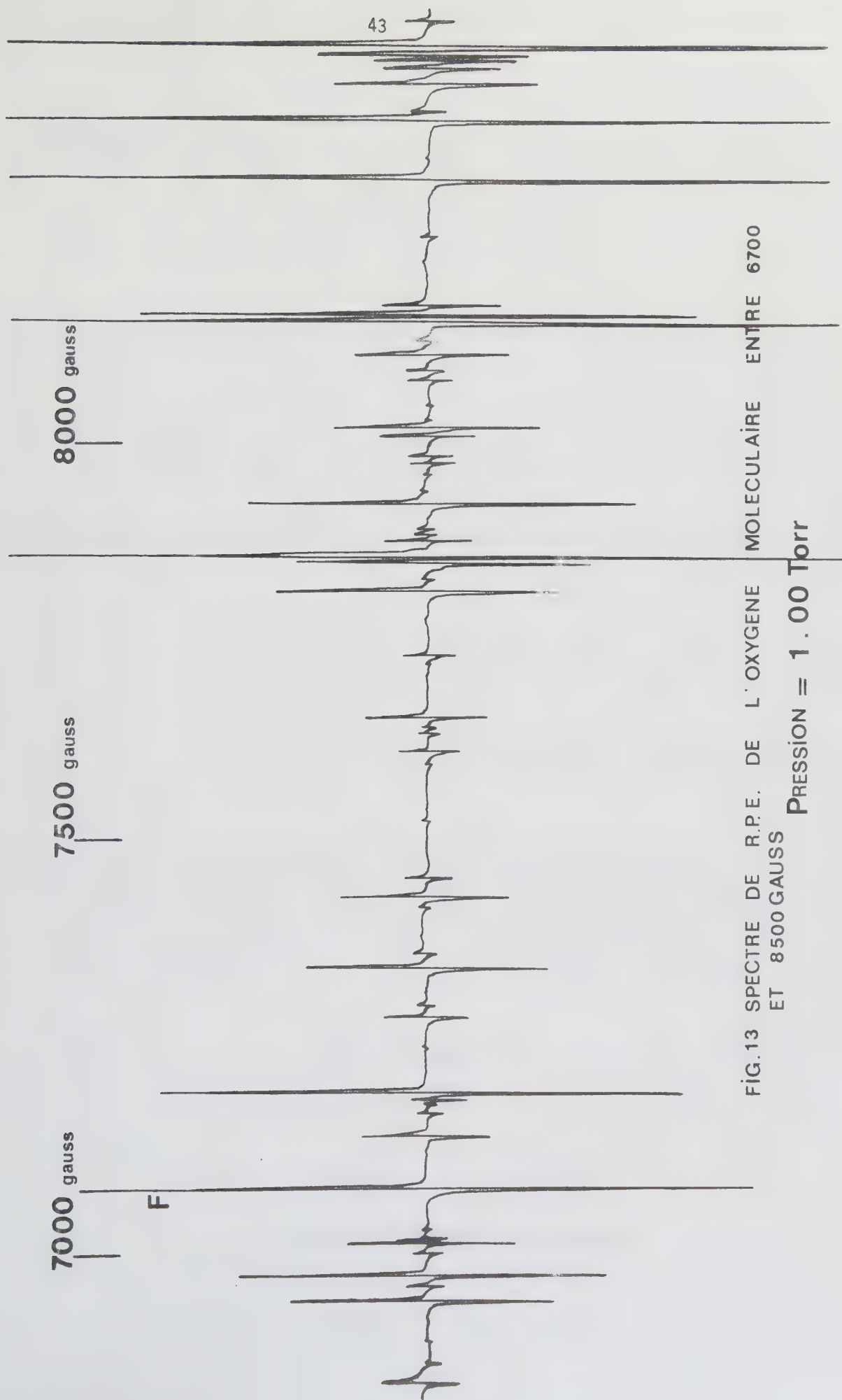


FIG.13 SPECTRE DE R.P.E. DE L'OXYGENE MOLECULAIRE ENTRE 6700 ET 8500 GAUSS
 Pression = 1.00 Torr

simple, l'intensité intégrée J est donnée par l'expression suivante :

$$(4.1) \quad J = \frac{\pi \omega_0 N}{2 \mu_0 k T A}$$

avec :

$$(4.2) \quad A = \frac{\gamma_e Z}{\sum_{\alpha, J, M} |\langle \alpha, J, M | \mu_r | \alpha', J', M' \rangle|^2 g_{\alpha, J, M} \exp. \left(- \frac{\epsilon_{\alpha, J}}{k T} \right)}$$

D'après les travaux théoriques de TINKHAM et STRANDBERG [44] la fonction de partition Z de O_2 s'écrit :

$$(4.3) \quad Z = \frac{3kT}{2B}$$

où B désigne la constante rotationnelle : $B = \frac{h}{8\pi^2 c I_{\Delta}}$

Le calcul du dénominateur dans l'expression de A peut être effectué en considérant l'interaction entre le moment magnétique de spin $\vec{\mu} = g\beta \vec{S}$ et le champ hyperfréquence H_1 qui induit la transition. En introduisant les opérateurs suivants :

$$(4.4) \quad H_{1\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (H_x \pm i H_y)$$

$$(4.5) \quad \mu_{\pm} = \mu_x \pm i \mu_y$$

on obtient les éléments matriciels de transition :

$$(4.6) \quad |\langle \alpha, J, M | \mu_r | \alpha', J', M' \rangle|^2 = \frac{1}{2} f_{\pm} |\langle \alpha, J, M | \mu_{\pm} | \alpha, J, M \pm 1 \rangle|^2$$

en posant :

$$(4.7) \quad f_{\pm} = \frac{\int_{\text{éch.}} H_{1\pm}^2 dv}{\int_{\text{cav.}} |H_1|^2 dv}$$

l'intégration du numérateur étant étendue à tout l'échantillon et celle du dénominateur à l'ensemble de la cavité.

Le facteur de remplissage f tient compte des configurations du champ hyperfréquence H_1 dans la cavité de mesure en l'absence et en présence de l'échantillon. Dans le cas d'une radiation oscillante perpendiculaire au champ magnétique appliqué et d'une cavité remplie de gaz, on a $|^{44}| f_+ = f_- = \frac{1}{2}$. Par conséquent, le dénominateur dans l'expression (4.2) de A s'écrit :

$$(4.8) \quad |\langle \alpha, J, M | \mu_r | \alpha', J', M' \rangle|^2 g_{\alpha, J, M} \exp. \left(- \frac{\epsilon_{\alpha, J}}{kT} \right) = \frac{1}{2} i g^2 \beta^2 f_{\pm}$$

avec :

$$(4.9) \quad i = 4 |\langle \alpha, J, M | S_x | \alpha, J, M \pm 1 \rangle|^2 g_{\alpha, J, M} \exp. \left(- \frac{\epsilon_{\alpha, J}}{kT} \right)$$

En tenant compte de la relation suivante :

$$(4.10) \quad \gamma_e = \frac{\beta}{h} g_e$$

et en posant :

$$(4.11) \quad b = \frac{4 \mu_0 kT}{\pi h \nu_0 \beta f_{\pm}}$$

l'intensité intégrée s'écrit finalement :

$$(4.12) \quad J = \frac{i g^2}{b Z g_e} \cdot N$$

Le tableau 2 contient les valeurs de i et g_e pour les six raies d'étalonnage de O_2 que nous avons choisies ; nous avons fait figurer en même temps les nombres quantiques des transitions K, J, M et la quantité $\frac{g_e Z}{g^2 i}$ qui servira dans le calcul des concentrations atomiques.

Raie	H	K	J	M	$\frac{d\nu}{dH}$	i	g_e	$\frac{g_e Z}{g^2 i}$
A	5 218	5	4 → 6	1 → 2	1,84	0,32 ^(*)	1,31	192
B	5 452	1	1	-1 → 0	1,96	0,741	1,40	102
C	5 936	1	2	1 → 2	1,74	1,21	1,24	55,4
D	6 325	5	6 → 4	-2 → 1	1,74	0,545	1,24	123
E	6 525	1	2	0 → 1	1,42	1,50	1,01	35,5
F	7 073	1	2	-1 → 0	1,23	1,24	0,95	41,5

Tableau 2 - Valeurs de i et g_e pour les six raies d'étalonnage de O_2 d'après TINKHAM et STRANDBERG.

(*) Nous avons pris la valeur 0,41 dans nos calculs, valeur semi-empirique proposée par WESTENBERG et DE HAAS [40].

D'après l'équation (4.12), pour deux raies simples y_1 et y_2 de l'oxygène moléculaire, la valeur théorique du rapport des intensités intégrées est donnée par :

$$(4.13) \quad \left(\frac{J_1}{J_2} \right)_{\text{théor.}} = \frac{i_1}{i_2} \cdot \frac{g_{e2}}{g_{e1}}$$

De la relation (2.43) entre l'intensité intégrée J et le premier moment I' , nous déduisons la valeur expérimentale de ce rapport :

$$(4.14) \quad \left(\frac{J_1}{J_2} \right)_{\text{exp.}} = \frac{H_{m2}}{H_{m1}} \cdot \frac{G_2}{G_1} \cdot \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^2 \cdot \frac{I'_1}{I'_2}$$

On juge de la bonne concordance entre la théorie et l'expérience en évaluant le rapport suivant :

$$(4.15) \quad E = \frac{(J_1 J_2^{-1})_{\text{exp.}}}{(J_1 J_2^{-1})_{\text{théor.}}}$$

Ce rapport doit être égal à l'unité.

4.3.2 ———— RESULTATS ET DISCUSSION.

Pour pouvoir utiliser la courbe de correction théorique de la figure 1 (page 18) dans le calcul du premier moment du signal, il est nécessaire de connaître la valeur de la largeur à mi-hauteur $\Delta H_{1/2}$ de la raie lorentzienne. Cette dernière est calculée avec la relation (2.51) donnée par WAHLQUIST [45] en connaissant la largeur expérimentale ΔH_{opt} de la raie enregistrée avec l'amplitude de modulation donnant le signal le plus intense. Nous avons tracé pour les différentes raies d'étalonnage de O_2 les courbes représentant les variations de l'amplitude pic à pic S_{pp} du signal en fonction de l'amplitude de modulation H_m . Ces courbes permettent d'évaluer les valeurs de ΔH_{opt} , donc de $\Delta H_{1/2}$ (exemple : figure 8 relative à la raie B, page 38).

De plus, pour déterminer les valeurs de l'abscisse a à partir desquelles il est possible d'appliquer la correction théorique, nous avons tracé les courbes de variation du rapport S/H_m en fonction de l'amplitude de modulation H_m (figure 14 pour la raie C). Nous avons pu vérifier ainsi que, pour une raie donnée, nous obtenions pour toute valeur a' de l'abscisse supérieure à a , $(I_{a'} + \Delta I_{a'}) = \text{cte.}$

Dans le tableau 3, nous avons reporté les valeurs du rapport E obte-

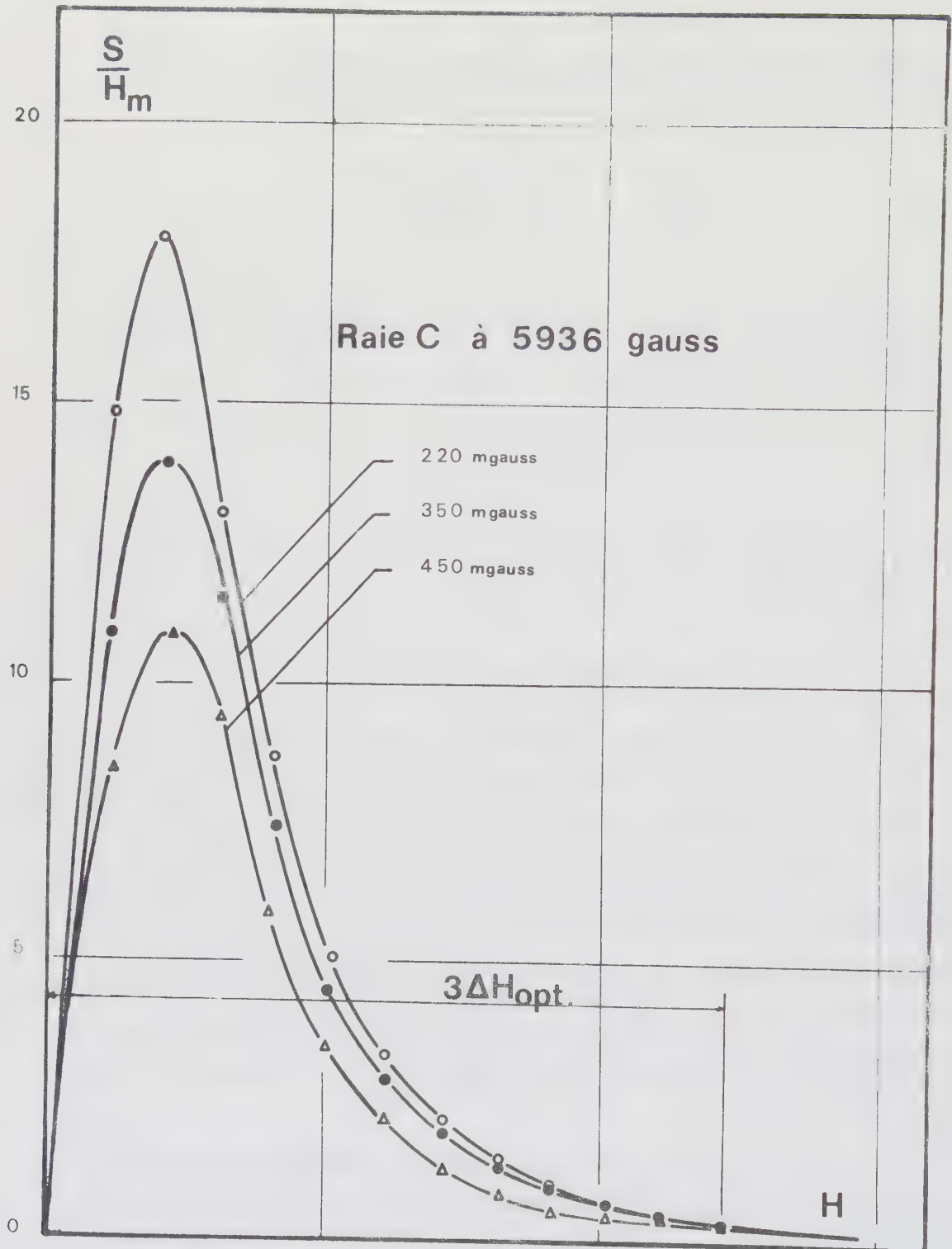


FIG.14 INFLUENCE DE L'AMPLITUDE DE MODULATION
SUR LA FORME DE RAIE

nues par la méthode de forme de raie et par celle du premier moment. Nous avons consigné aussi les valeurs données par WESTENBERG et DE HAAS, et calculées par la méthode du premier moment sans correction théorique. Dans la méthode de forme de raie, nous avons utilisé des raies suffisamment élargies de manière à réduire le plus possible l'erreur commise sur le facteur d'éta-
 lonnage $\lambda = \frac{\Delta H}{\Delta X}$ et sur l'amplitude pic à pic S_{pp} du signal. Dans le tableau 4, nous avons reporté les valeurs de λ pour O_2 et O ; l'erreur relative $\frac{\Delta \lambda}{\lambda}$ est inférieure à 5.10^{-3} .

Rapport E	WESTENBERG de DE HAAS [40]	Méthode de forme de raie	Méthode du premier moment avec correction théorique
A/B		0,915	1,02
A/C	0,82		1,002
A/D	0,87	0,89	0,938
A/E		1,07	0,98
A/F		1,09	1,01
B/C	0,98		0,974
B/D		0,97	0,92
B/E		1,17	0,96
B/F		1,19	0,983
C/D	1,07		0,95
C/E			0,982
C/F			1,008
D/E		1,20	1,037
D/F		1,22	1,065
E/F		1,02	1,02

Tableau 3 - Valeurs du rapport $E = \frac{(J_1 J_2^{-1})_{exp.}}{(J_1 J_2^{-1})_{théor.}}$

Les écarts entre les valeurs obtenues par la méthode du premier moment du signal et la valeur théorique $E = 1$ montrent que les rapports des inten-

OXYGENE MOLECULAIRE (RAIE C)					OXYGENE ATOMIQUE				
P _{cav} torr	$\Delta\nu$ MHz	ΔH gauss	Δx mm	λ gauss.mm ⁻¹	P _{cav} torr	$\Delta\nu$ MHz	ΔH gauss	Δx mm	λ gauss.mm ⁻¹
0,811	0,1928	45,2829	259	0,1748	0,494	0,1182	27,7616	225	0,1234
0,971	0,1470	34,5259	199,5	0,1731	0,646	0,1086	25,5069	206	0,1238
1,147	0,1402	32,9288	190	0,1733	0,808	0,1160	27,2449	220	0,1238
1,319	0,1300	30,5331	175	0,1745	1,136	0,1139	26,7517	217	0,1233
1,495	0,1510	35,4654	204	0,1738	1,298	0,0952	22,3596	181	0,1235
1,683	0,1401	32,9053	189	0,1741	1,488	0,1105	25,9531	209	0,1242
2,147	0,1335	31,3551	180	0,1742	1,645	0,1076	25,2720	204	0,1239
2,608	0,1710	40,1628	229	0,1754	2,116	0,1058	24,8492	200	0,1242
3,558	0,1365	32,0597	184,5	0,1738	2,616	0,1101	25,8592	210	0,1231
4,038	0,1730	32,1772	186	0,1730	3,068	0,1037	24,3560	196	0,1243
					3,640	0,1003	23,5575	190	0,1240
$\bar{\lambda} = 0,1740 \text{ gauss.mm}^{-1}$					$\bar{\lambda} = 0,1237 \text{ gauss.mm}^{-1}$				

Tableau 4 - Valeurs du coefficient d'étalonnage $\lambda = \frac{\Delta H}{\Delta x}$ pour l'oxygène moléculaire et l'oxygène atomique.

sités intégrées sont obtenues avec une précision d'au moins 4 % en ce qui concerne les cinq raies d'étalonnage A, B, C, E et F. Les valeurs du rapport E faisant intervenir la raie A ont été calculées avec la valeur semi-empirique $i = 0,41$ (voir légende du tableau 2, page 46). Il semble en effet que la valeur théorique $i = 0,32$ proposée par TINKHAM et STRANDBERG [44] ne soit pas tout à fait exacte comme l'ont souligné WESTENBERG et DE HAAS [40].

Les résultats relatifs à la raie D ne sont pas aussi satisfaisants (8 %). Nous attribuons cette imprécision à la présence d'un léger recouvrement entre cette raie et une raie voisine.

Il est intéressant de noter que la méthode approchée de forme de raie que nous avons utilisée aussi pour ces calculs nous a permis d'évaluer à 20 % l'incertitude relative sur la valeur du rapport E . D'autre part, WESTENBERG et DE HAAS donnent une précision de 5 à 8 % pour leurs calculs. Comparativement, l'introduction d'un facteur correctif théorique dans la méthode du premier moment améliore donc de manière appréciable cette précision.

4.4 ————— MESURE DES CONCENTRATIONS ATOMIQUES.

4.4.1 ————— SPECTRES R.P.E. DES ATOMES O, N et H [6] [23] [39] [41].

Dans le cas des atomes, l'expression (2.33) de la concentration en espèces paramagnétiques s'écrit :

$$(4.16) \quad N_{at} = kb. \frac{Z_{at}}{g_{at} \cdot \sum_{at}} \cdot J_{at}$$

Z_{at} . est la fonction de partition de l'atome,

g_{at} . le facteur de Landé.

$$(4.17) \quad \sum_{at} = \sum (J-M) (J+M+1) g_{\alpha,J} \exp. \left(- \frac{\epsilon_{\alpha,J}}{kT} \right)$$

b est défini par la relation (4.11).

La constante k rend compte des paramètres expérimentaux liés à l'appareillage. En choisissant l'oxygène moléculaire comme gaz de référence, la concentration atomique est donnée par :

$$(4.18) \quad N_{at} = N_{O_2} \cdot \frac{g_{at}^2 i}{g_{at} g_e \tau_{at}} \cdot \frac{H_{mO_2}}{H_{mat}} \left(\frac{\lambda_{at}}{\lambda_{O_2}} \right)^2 \cdot \frac{Z_{at}}{Z_{O_2}} \cdot \frac{I'_{at}}{I'_{O_2}}$$

Connaissant la concentration moléculaire d'oxygène N_{O_2} , le calcul des premiers moments I' des signaux de l'atome étudié et de O_2 permet de déterminer la concentration atomique.

Pour préparer le travail ultérieur relatif à l'évaluation des coefficients de recombinaison radicalaire dans une post-décharge, nous avons étudié les spectres R.P.E. des atomes O, N et H en régime d'écoulement continu. Les décharges sont obtenues par excitation hyperfréquence à 2 450 MHz du courant gazeux à des pressions voisines du torr. Les figures 15 à 21 donnent les répartitions des niveaux d'énergie et les spectres R.P.E. de ces atomes. Les concentrations atomiques sont de l'ordre de 10^{15} cm^{-3} pour O et N, et de 10^{14} cm^{-3} pour H.

Le spectre R.P.E. de l'oxygène atomique (figure 16) est formé de six raies. Les quatre raies centrales proviennent de transitions entre les sous-niveaux M de l'état fondamental 3P_2 , et les deux raies latérales de transitions entre les sous-niveaux M du premier niveau électronique excité 3P_1 (figure 15). L'état supérieur 3P_0 n'est pas paramagnétique et il est faiblement peuplé. L'enregistrement de la figure 17 a été obtenu à une pression de 2 torr ; l'augmentation de la pression entraîne un effet d'élargissement, et, nous n'observons plus que l'enveloppe des quatre raies centrales.

Le spectre R.P.E. de l'azote atomique ^{14}N (figure 19) est formé de trois raies équidistantes et de même intensité ; les transitions correspondantes ont lieu entre les sous-niveaux M de l'état fondamental $^4S_{3/2}$ (figure 18). L'intervalle qui sépare deux raies est de 3,77 gauss. Avec un gain suffisamment élevé du spectromètre, on arrive à mettre en évidence deux raies supplémentaires de faible intensité dues à l'azote ^{15}N .

L'hydrogène atomique possède un spectre R.P.E. qui est un doublet (figure 21). Les deux raies de même intensité correspondent à des transi-

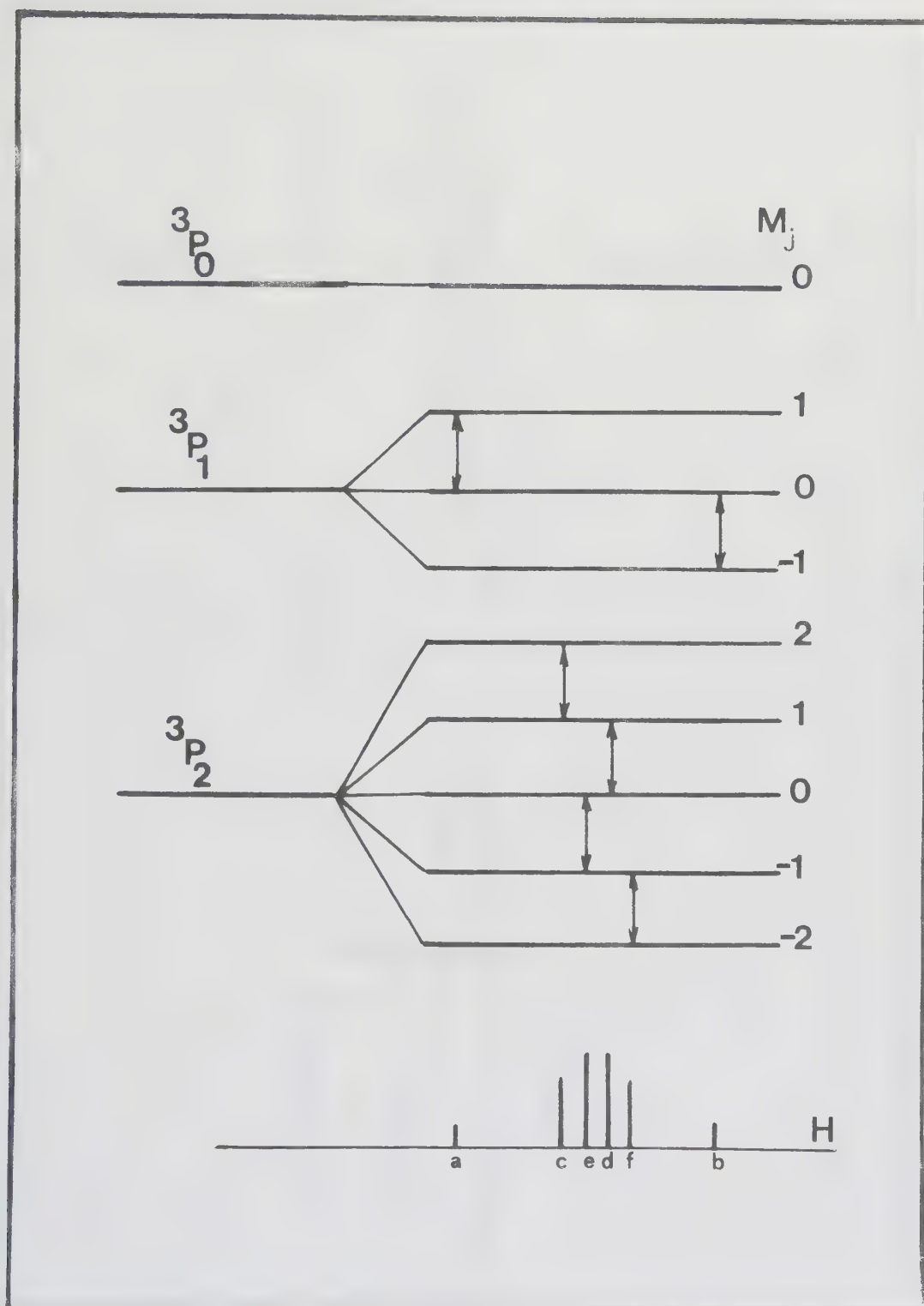


FIG. 15 NIVEAUX D'ENERGIE ET TRANSITIONS R.P.E. DE L'OXYGENE ATOMIQUE

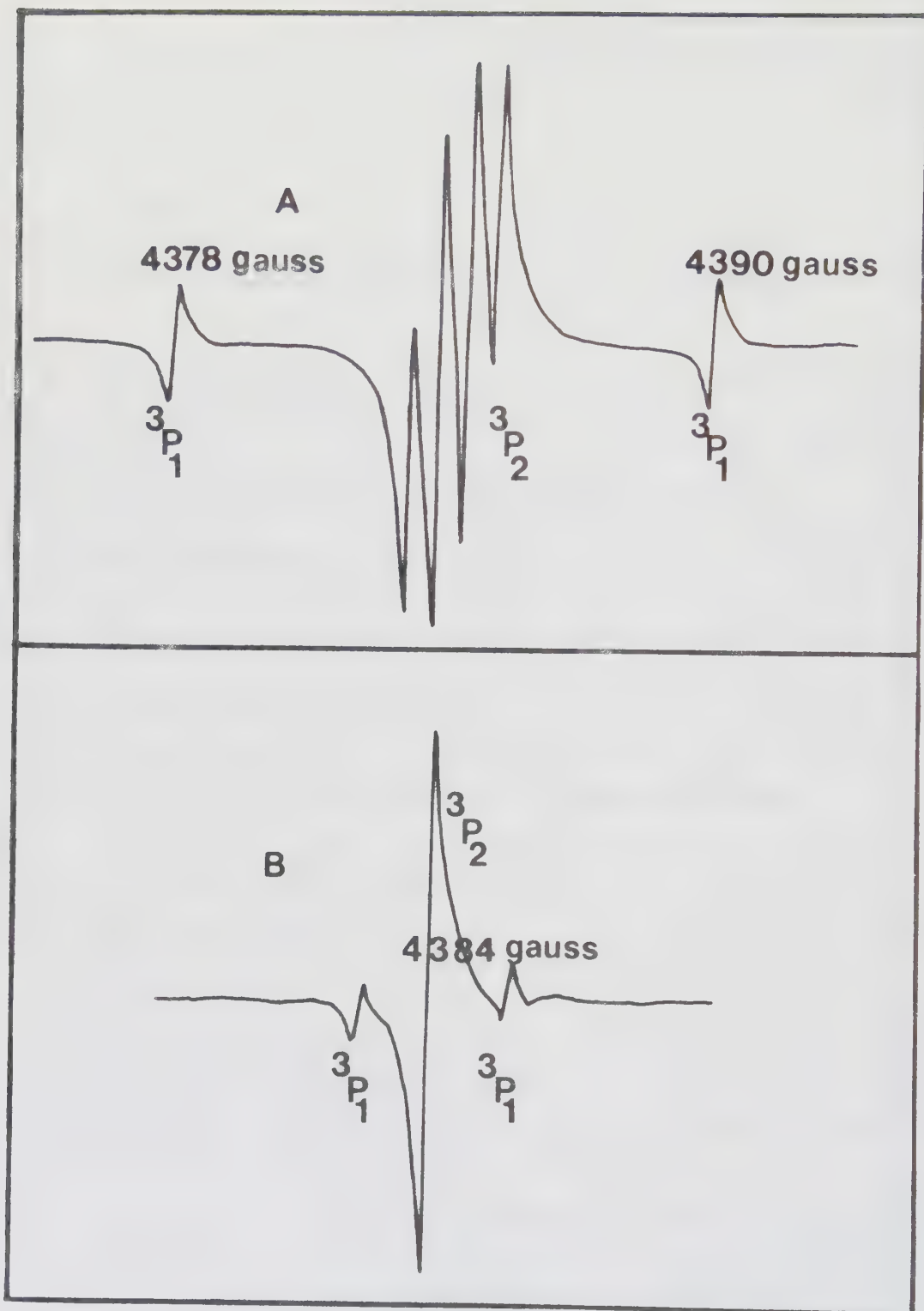


FIG.16 SPECTRE DE R.P.E. DE L'OXYGENE ATOMIQUE

A. $P = 0.50 \text{ Torr}$ B. $P = 2.00 \text{ Torr}$

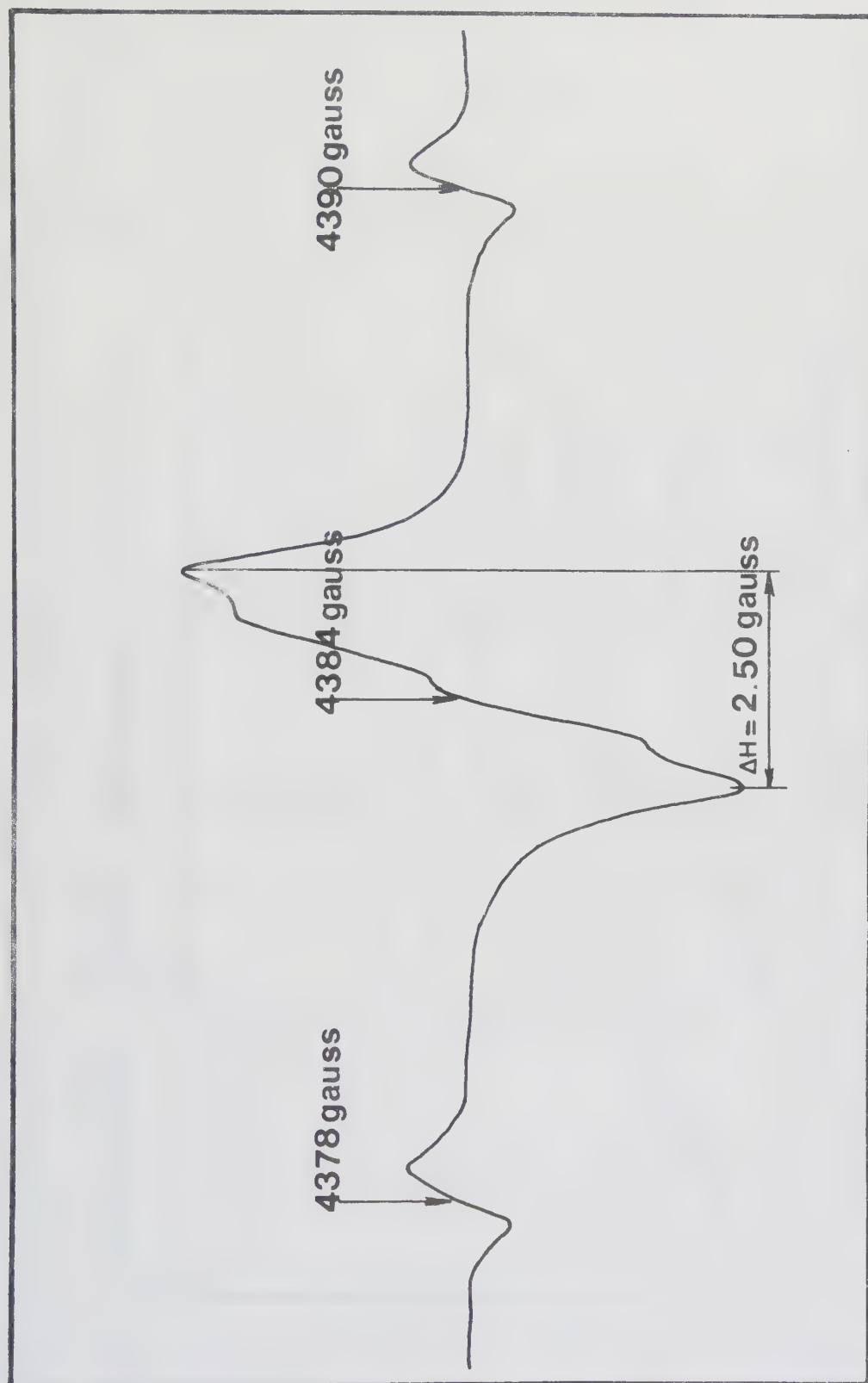


FIG.17 SPECTRE DE R.P.E. DE L'OXYGENE ATOMIQUE AVEC RESOLUTION PARTIELLE
PRESSION = 0.40 Torr

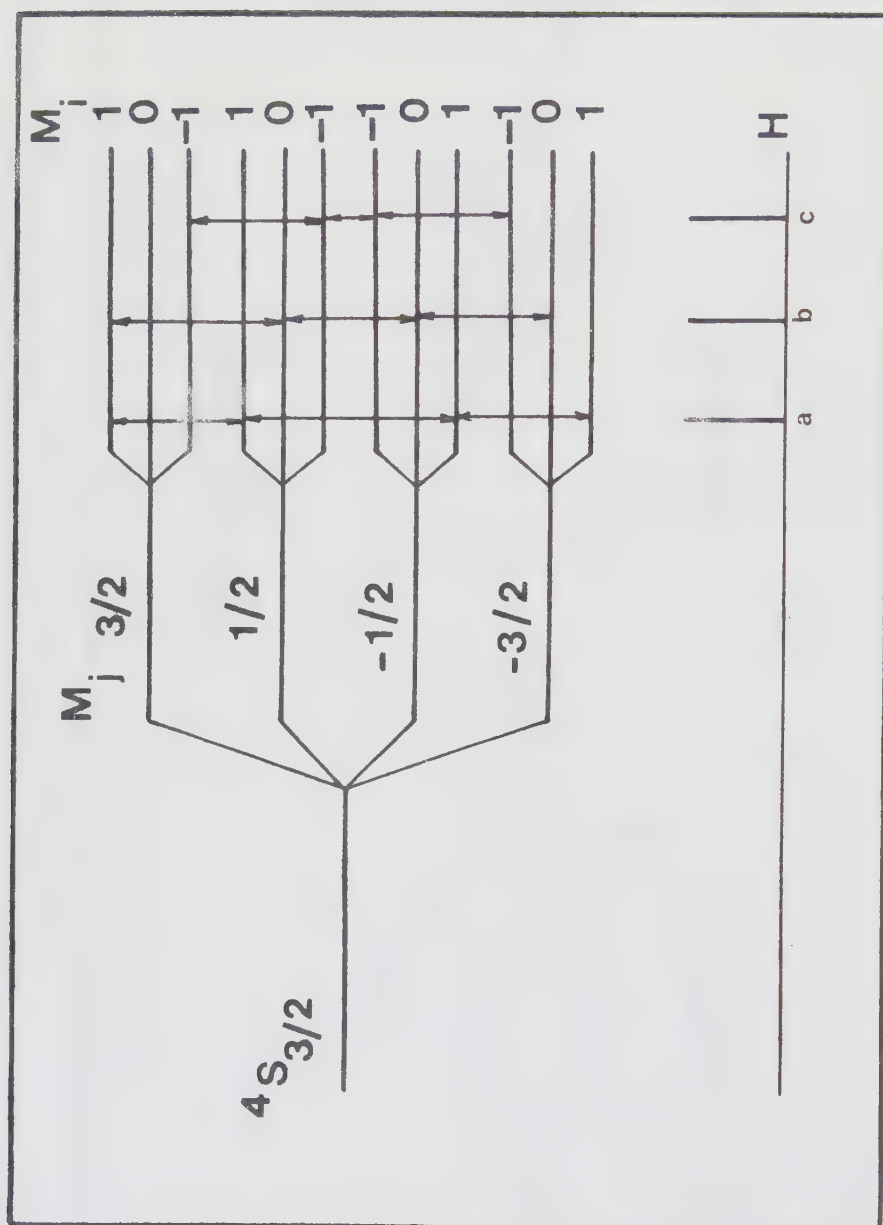


FIG.18 NIVEAUX D'ENERGIE ET TRANSITIONS R.P.E. DE L'AZOTE

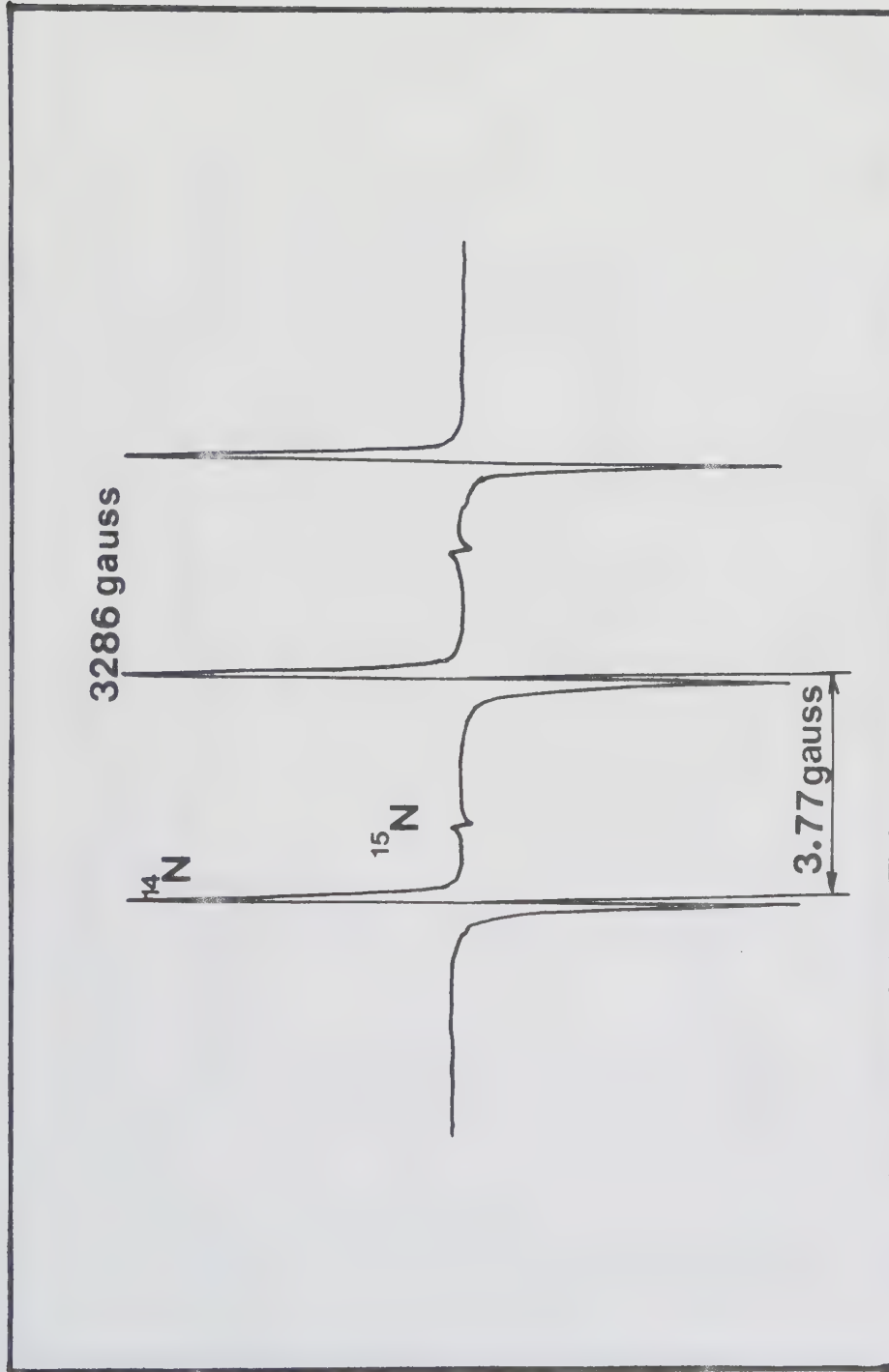


FIG.19 SPECTRE DE R.P.E. DE L'AZOTE ATOMIQUE

PRESSION $\approx$ 1.50 Torr

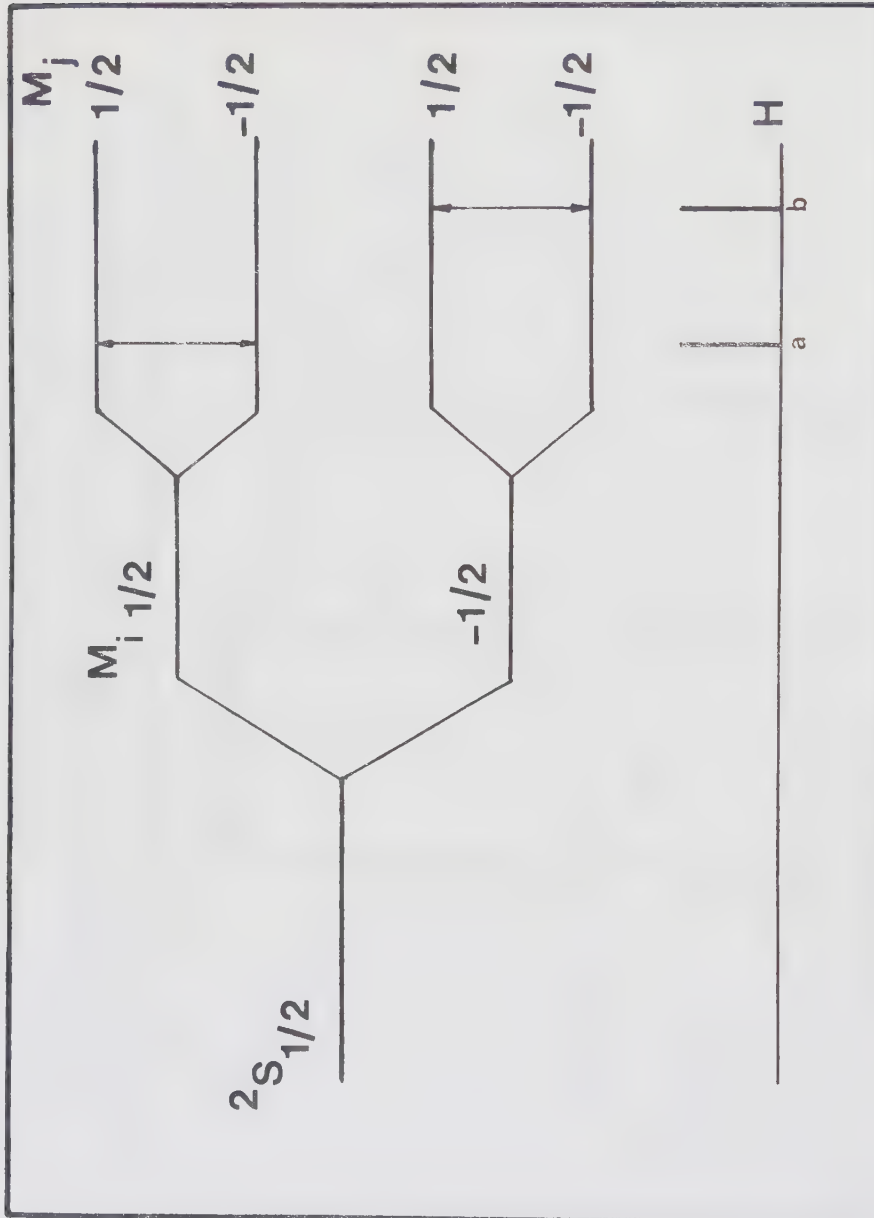


FIG.20 NIVEAUX D'ENERGIE ET TRANSITIONS R.P.E. DE L'HYDROGENE ATOMIQUE

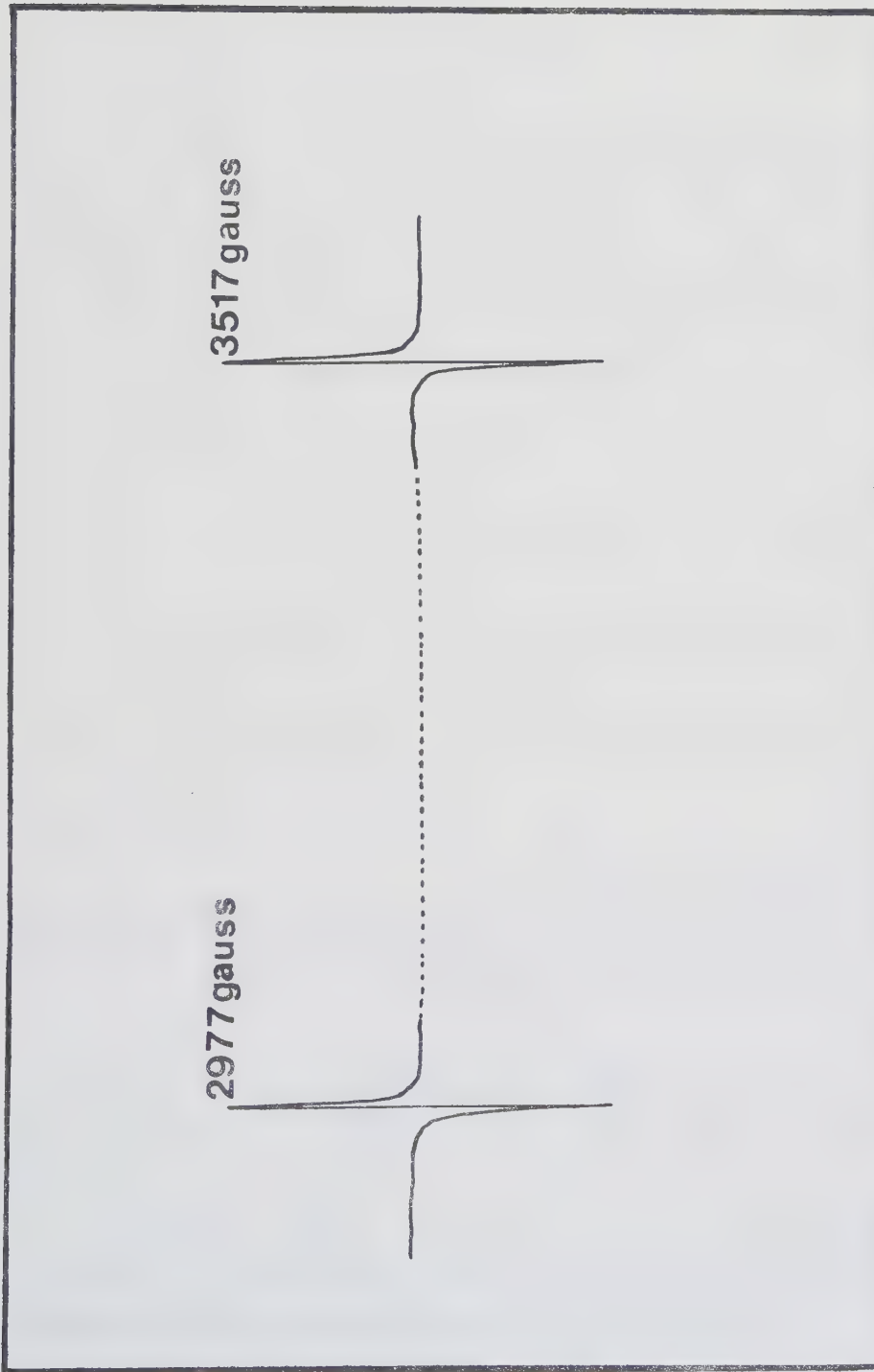


FIG.21 SPECTRE DE R.P.E. DE L'HYDROGENE ATOMIQUE

PRESSION = 1.50 Torr

tions entre les sous-niveaux M de l'état fondamental $^2S_{1/2}$ (figure 21) ; l'écart entre les raies est de 540 gauss.

D'après les enregistrements des spectres de ces trois atomes, il apparaît que le calcul des concentrations atomiques par la méthode du premier moment avec correction théorique ne pose pas de problème pour les atomes H. Par contre, l'application de la correction théorique est plus délicate pour les atomes N et surtout pour les atomes O dont le spectre présente un chevauchement des raies non négligeable pour des pressions suffisamment élevées. Dans le tableau 5, nous avons reporté les valeurs de Z_{at} , g_{at} et Σ_{at} pour les atomes O, N et H à la température ambiante.

Atome	Z_{at}	g_{at}	Σ_{at}	$U_{at} = \frac{Z_{at}}{g_{at} \cdot \Sigma_{at}}$
O	6,74	1,5	21,87	0,206
N	12	2	10	0,60
H	4	2	1	2

Tableau 5 - Valeurs de Z_{at} , g_{at} , Σ_{at} , et U_{at} des atomes O, N et H.

4.4.2 ——— PRECISION DES MESURES.

Les concentrations atomiques sont calculées avec la formule (4.18) ; l'erreur relative sur N_{at} est donc égale à :

$$(4.19) \quad \frac{\Delta N_{at}}{N_{at}} = \frac{\Delta N_{O_2}}{N_{O_2}} + \frac{\Delta I'_{at}}{I'_{at}} + \frac{\Delta I'_{O_2}}{I'_{O_2}}$$

Dans la pratique, nous enregistrons les spectres de l'atome étudié et de la référence O_2 avec la même amplitude modulation H_m du signal ; de plus, les erreurs commises sur la mesure du gain G du millivoltmètre et du facteur d'étalonnage $\lambda = \frac{\Delta H}{\Delta X}$ sont négligeables (voir tableau 4, page 50).

La concentration moléculaire N_{O_2} est proportionnelle à la pression P du gaz, l'erreur relative commise sur l'évaluation de N_{O_2} est donc :

$$(4.20) \quad \frac{\Delta N_{O_2}}{N_{O_2}} = \frac{\Delta P}{P}$$

La pression P est mesurée avec deux jauges à membrane M_1 et M_2 placées à l'entrée et à la sortie de la cellule d'étude (figure 3, page 22). Ces jauges sont étalonnées périodiquement avec une jauge de MacLeod ; pour des pressions voisines du torr, leur précision est d'au moins 3 %, compte-tenu des incertitudes sur les mesures et sur la pente de la courbe d'étalonnage. Pour un écoulement du type laminaire, la pression P est égale à :

$$(4.21) \quad P = P_1 + k (P_2 - P_1)$$

P_1 et P_2 étant les pressions amont et aval.

k est le rapport des distances entre les jauges M_1 - M_2 , et entre la jauge M_1 et la cavité de mesure R.P.E.

Nous avons :

$$(4.22) \quad \frac{\Delta P}{P} = \frac{\Delta P_1}{P_1 + k(P_2 - P_1)}$$

Pour les valeurs suivantes, qui représentent nos conditions expérimentales habituelles : $P_1 = 0,7$ torr, $P_2 - P_1 = 0,3$ torr et $k = \frac{1}{4}$, nous obtenons : $\frac{\Delta P}{P} = 4.10^{-2}$.

Pour une raie simple, nous avons vu que l'erreur relative $\frac{\Delta I}{I}$ sur le premier moment est égale à 4.10^{-2} ; pour l'oxygène et l'azote atomiques, la précision est moins bonne en raison d'un chevauchement des raies. Par conséquent, dans les meilleures conditions, nous obtenons une erreur relative $\frac{\Delta N_{at}}{N_{at}}$ de 12 % sur le calcul des concentrations atomiques. Il faut noter ce-

pendant que, si nous travaillons à des pressions plus faibles (de l'ordre 10^{-1} torr), l'incertitude sur la mesure de la pression sera augmentée. Nous pouvons toutefois espérer dans les conditions les plus défavorables, une précision de 15 %, alors que, avec la méthode de forme de raie ou celle du premier moment sans correction théorique, l'incertitude relative est supérieure à 20 % même dans les cas les plus favorables. BENNETT et BLACKMORE ^[21] donnent une précision de 20 % sur la mesure par R.P.E. des concentrations d'atomes H en utilisant la méthode de double intégration, et LARKIN ^[46] obtient cette même précision avec des mesures calorimétriques.

En conclusion, en introduisant un terme de correction dans le calcul des concentrations atomiques par la méthode du premier moment, nous avons amélioré dans des proportions appréciables la précision des mesures. Cette amélioration est importante pour la suite de nos travaux sur l'étude cinétique des processus de recombinaison et la détermination des coefficients de recombinaison.

5 - Etude Cinétique de la Recombinaison des Atomes $O(^3P)$ dans la Post-décharge

5.1 ——— INTRODUCTION.

La méthode de mesure par R.P.E. des concentrations atomiques est très sensible, et elle permet une identification sans ambiguïté des espèces étudiées. Elle est valable pour un certain nombre d'éléments à spin non nul, et elle possède l'avantage de ne pas perturber le système étudié. Elle est particulièrement adaptée à l'étude des différents processus de recombinaison radicalaire dans la phase gazeuse. Récemment, WESTENBERG [47] a montré les avantages de cette méthode par rapport aux autres méthodes telles que la chimiluminescence, la spectroscopie d'absorption U.V., la spectrométrie de masse, etc, et il a cité les possibilités d'étude qu'elle offre, principalement dans le domaine de la détermination des constantes de réaction.

Il est bien connu que les réactions termoléculaires des atomes d'oxygène dans l'état 3P jouent un rôle important dans les problèmes relatifs à la haute atmosphère et dans les flammes. En dépit du nombre important de travaux effectués jusqu'à présent, un désaccord subsiste toujours entre les résultats obtenus par différentes méthodes d'investigation. Les travaux les plus récents ont été faits par FRANCIS [48] en Grande-Bretagne (méthode R.P.E.), par SLANGER et BLACK [49] (méthode de fluorescence de résonance) et par STUHL et NIKI [50] (méthode de chimiluminescence), ces deux dernières équipes travaillant aux Etats-Unis.

Dans le but d'apporter une contribution supplémentaire, nous avons entrepris d'étudier les différents phénomènes de recombinaison atomique dans la post-décharge de l'oxygène. De plus, les informations obtenues dans cette étude doivent compléter celles déjà acquises au laboratoire par LE GOFF et VUILLERMOZ, et par Mlle LORTIE, pour permettre une meilleure compréhension des phénomènes dans la décharge.

5.2 ——— ETUDE THEORIQUE DE LA RECOMBINAISON ATOMIQUE.

5.2.1 ——— THEORIE DE L'ÉCOULEMENT GAZEUX.

Avant de décrire la partie expérimentale et les résultats obtenus, nous allons examiner l'aspect théorique des phénomènes qui sont liés à l'écoulement gazeux (figure 22). Nous examinerons les effets dus à l'existence du gradient de pression et de la diffusion atomique radiale dans le tube à écoulement.

5.2.1.1 ——— Equation générale.

Pour connaître la contribution de l'écoulement gazeux à la disparition des atomes en un point donné du tube à écoulement, il faut tenir compte à la fois du phénomène de diffusion atomique, de l'existence de gradients de pression et de température le long du tube, de la viscosité et de la compressibilité du gaz ainsi que des différents processus de recombinaison atomique. Trois équations sont nécessaires pour décrire l'ensemble de ces phénomènes ^[51] ^[52] :

1 - L'équation de Navier-Stokes ou de conservation du moment :

$$(5.1) \quad \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\text{rot} \cdot \vec{v}) \wedge \vec{v} + \text{grad} \frac{v^2}{2} = - \frac{1}{\rho} \text{grad } p + \nu \text{rot}(\text{rot } \vec{v})$$

2 - L'équation de conservation de l'énergie thermique :

$$(5.2) \quad \lambda \text{div}(\text{grad } T) + C_v \rho \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v} \text{grad } T \right) = - \vec{p} \text{div } \vec{v} \\ + \nu \left[\vec{v} \cdot \text{rot}(\text{rot} \cdot \vec{v}) - \text{div}(\vec{v} \wedge \text{rot} \cdot \vec{v}) + \Delta v^2 - \text{div}(\vec{v} \text{div} \cdot \vec{v}) \right]$$

3 - L'équation de continuité ou de conservation de la matière :

$$(5.3) \quad \frac{\partial N}{\partial t} = - \vec{\nabla} \vec{I} + \Phi$$

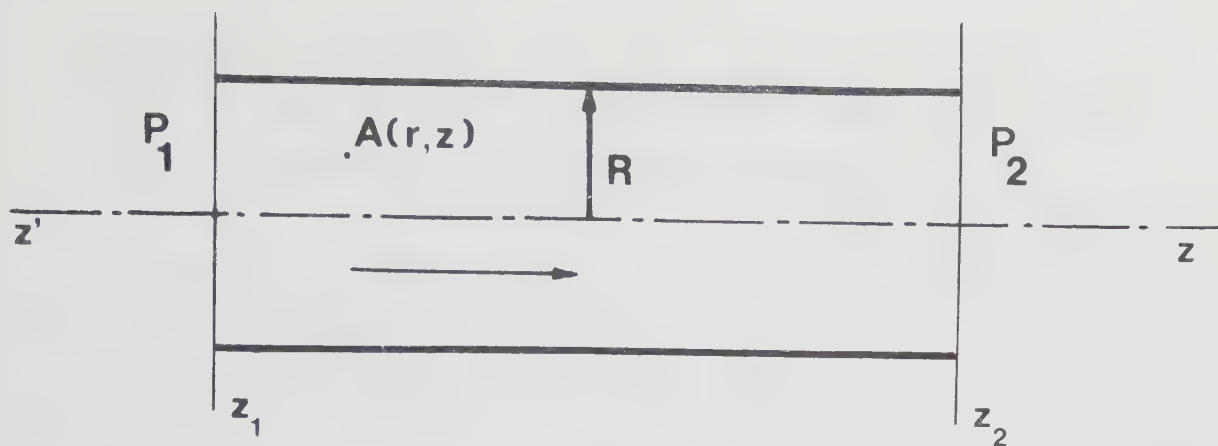


FIG. 22 SYSTEME A ECOULEMENT GAZEUX

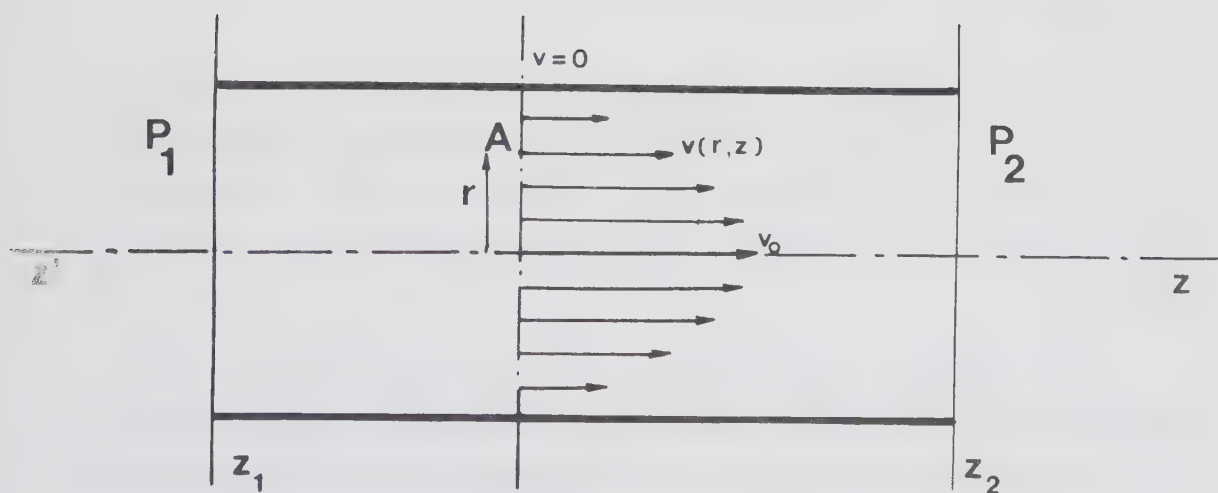


FIG. 23 DISTRIBUTION RADIALE DES VITESSES
DANS UN ECOULEMENT DE POISEUILLE

ρ représente la densité du gaz, $\vec{v}$ sa vitesse d'écoulement, ν sa viscosité, C_v sa chaleur spécifique à volume constant et λ sa conductivité thermique.

p et T désignent respectivement la pression et la température du gaz dans le tube à écoulement.

N est la concentration atomique et $\vec{\Gamma}$ la densité de flux de particules qui s'écrit :

$$(5.4) \quad \vec{\Gamma} = N\vec{v} - D \vec{\nabla} N$$

où D est le coefficient de diffusion atomique.

ϕ est la contribution à la disparition des atomes par les différents processus de recombinaison.

La résolution de ce système de trois équations est très complexe, et il est nécessaire de faire un certain nombre d'hypothèses compatibles avec l'expérience :

1°) - La température du gaz est pratiquement constante le long du tube à écoulement. MARSHALL [53] a vérifié cette hypothèse en comparant les intensités des raies expérimentales d'absorption R.P.E. de l'oxygène atomique dans l'état fondamental 3P_2 et dans le premier état électronique excité 3P_1 .

2°) - L'écoulement gazeux est du type laminaire. Cette condition est satisfaisante si le libre parcours moyen λ est très inférieur au diamètre $2R$ du tube à écoulement. Dans nos conditions expérimentales habituelles, pour l'oxygène atomique et pour une pression p de 1 torr, nous avons un libre parcours moyen λ de $5,5 \cdot 10^{-3}$ cm pour un tube de diamètre $2R = 1$ cm.

Pour un flux laminaire, la distribution radiale des vitesses suit une loi parabolique [54] [55] ; en coordonnées cylindriques (figure 23, page 65), la vitesse $v(r, z)$ en un point A (r, z) du tube à écoulement est donnée par l'expression suivante :

$$(5.5) \quad v(r, z) = \frac{R^2}{4\nu} (1 - u^2) \frac{dp}{dz}$$

avec :

$$(5.6) \quad u = \frac{r}{R}$$

R est le rayon du tube à écoulement et ν la viscosité du gaz.

La vitesse moyenne en un point d'abscisse z est égale à :

$$\bar{v}(z) = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R 2\pi r \cdot v(r, z) \, dr$$

ce qui donne après intégration :

$$(5.7) \quad \bar{v}(z) = \frac{R^2}{8\nu} \frac{dp}{dz}$$

Pour un flux uniforme où la concentration atomique N ne dépend que de la variable z , l'équation de continuité (5.3) s'écrit :

$$(5.8) \quad \frac{\partial N}{\partial t} = -v(r, z) \frac{\partial N}{\partial z} + D \Delta N + \phi$$

Dans l'état stationnaire, nous avons : $\frac{\partial N}{\partial t} = 0$ d'où l'équation générale de recombinaison atomique en tenant compte de l'équation (5.5) :

$$(5.9) \quad v_0(1-u^2) \frac{\partial N}{\partial z} = D \Delta N + \phi$$

où v_0 désigne la vitesse sur l'axe du tube à écoulement.

5.2.1.2 ——— Influence du gradient axial de la vitesse d'écoulement.

En faisant le rapport des deux équations (5.5) et (5.7), nous obtenons

la relation suivante :

$$(5.10) \quad v(r,z) = 2 (1-u^2) \bar{v}(z)$$

La dépendance en z de la vitesse d'écoulement $v(r,z)$ provient directement du terme $\bar{v}(z)$. En tenant compte de l'égalité suivante :

$$(5.11) \quad p_z \bar{v}(z) = p_0 \bar{v}(0)$$

et en intégrant de 0 à z , l'équation (5.7), nous obtenons :

$$(5.12) \quad \frac{16\nu p_0 \bar{v}(0)}{R^2} = (p_z^2 - p_0^2)$$

En tenant compte de (5.11), l'équation du second degré en $\frac{1}{\bar{v}(z)}$ s'écrit :

$$(5.13) \quad \frac{1}{\bar{v}^2(z)} = \frac{1}{\bar{v}^2(0)} \left(1 + \frac{16\nu \bar{v}(0)}{R^2 p_0} z \right)$$

En négligeant les termes en $\frac{8\nu}{R^2 p_0 \bar{v}(0)} z$ d'ordre supérieur à 2 dans le développement suivant la formule du binôme de la solution $1/\bar{v}(z)$, nous avons :

$$(5.14) \quad \frac{1}{\bar{v}(z)} = \frac{1}{\bar{v}(0)} \cdot \left(1 + \gamma z - \frac{1}{2} \gamma^2 z^2 \right)$$

avec :

$$(5.15) \quad \gamma = \frac{8\nu \bar{v}(0)}{R^2 p_0}$$

D'après la formule (5.14), nous pouvons calculer les variations de la vitesse moyenne d'écoulement par rapport à la vitesse initiale pour chaque valeur de l'abscisse z .

Dans le tableau 6, nous avons reporté les valeurs du rapport des vitesses $\bar{v}(z) / \bar{v}(0)$ en fonction de la pression p_0 dans le cas de l'oxygène atomique dans un tube à écoulement de rayon $R = 5.10^{-1}$ cm, ces valeurs étant celles de nos conditions expérimentales.

Nous constatons dans ce tableau que, dans le domaine des pressions voisines du torr et pour des distances inférieures à environ 50 cm, la variation de la composante axiale de la vitesse moyenne d'écoulement ne dépasse pas 10 % et peut être considérée comme négligeable. Dans une étude des réactions ion-molécule, TWIDDY et ses collaborateurs [56] ont fait des calculs similaires en prenant une distribution des vitesses légèrement différente. Ils ont introduit un terme supplémentaire dans l'expression de la vitesse d'écoulement pour tenir compte de l'existence d'une vitesse non nulle sur les parois du tube à écoulement. Dans leurs conditions expérimentales habituelles ($p_0 = 5.10^{-1}$ torr, $\bar{v}(0) = 8.10^3$ cm.s⁻¹ et $2R = 8$ cm), ils obtiennent une variation de 10 % de la vitesse moyenne

p_0 torr	$\bar{v}(0)$ cm.s ⁻¹	γ 10^{-4} cm ⁻¹	$\frac{\bar{v}(z)}{\bar{v}(0)}$ %	$\frac{\bar{v}(z)}{\bar{v}(0)}$ %	$\frac{\bar{v}(z)}{\bar{v}(0)}$ %	$\frac{\bar{v}(z)}{\bar{v}(0)}$ %
0,57	270	22,7	94,1	92,0	90,4	88,8
0,73	308	20,2	94,5	92,5	91,2	89,9
0,80	329	19,7	94,6	93,0	91,4	89,9
0,89	360	19,4	94,6	93,1	91,5	90,1
1,09	436	19,2	94,7	93,1	91,6	90,2
1,29	510	19,0	94,7	93,2	91,7	90,2
1,45	572	18,9	94,8	93,2	91,8	90,4
1,90	712	18,0	95,0	93,5	92,1	90,7
2,16	725	16,1	95,5	94,2	92,9	91,6
			$z = 30$ cm	$z = 40$ cm	$z = 50$ cm	$z = 60$ cm

Tableau 6 - Variations de la vitesse moyenne axiale d'écoulement pour différentes valeurs de l'abscisse z .

axiale d'écoulement pour une distance $z = 60$ cm. Leurs conclusions rejoignent les nôtres et elles permettent de justifier l'hypothèse selon laquelle dans des conditions expérimentales bien définies, le gradient de la composante axiale de la vitesse moyenne d'écoulement est négligeable. Dans nos expériences, nous nous placerons toujours dans de telles conditions.

5.2.2 ——— RESOLUTION NUMERIQUE DE L'EQUATION DE RECOMBINAISON ATOMIQUE.

5.2.2.1 ——— *Processus de recombinaison atomique dans le plasma d'oxygène.*

Il est bien établi [1] [49] [50] que l'étude du plasma d'oxygène est plus complexe que celle des plasmas d'autres gaz diatomiques tels que l'hydrogène ou l'azote. En plus des processus communs de recombinaison, le plasma d'oxygène présente un phénomène supplémentaire appelé "mécanisme de l'ozone". Dans le tableau 7, nous avons consigné les différents types de processus de recombinaison radicalaire dans un plasma d'oxygène ainsi que les diverses équations différentielles qui les décrivent. Dans les processus I et IV, le facteur 2 est inclus dans la définition de la constante de recombinaison.

Les mécanismes I et IV, à trois corps et radiatif, sont des recombinaisons en volume. Dans le mécanisme I où deux atomes entrent en collision au voisinage d'un troisième corps, (atome ou molécule) la présence de ce dernier est imposée par la conservation de l'énergie et du moment du système, pour toutes les vitesses initiales des troisièmes corps, et par le fait que chaque collision triple entraîne une recombinaison. En se recombinant pour former une molécule, les deux atomes libèrent de l'énergie vibrationnelle qui est cédée au troisième corps sous forme d'énergie cinétique [57]. Bien que le nombre de collisions binaires soit beaucoup plus élevé que celui des collisions à trois corps, le processus IV de recombinaison radiative a une contribution négligeable dans le domaine des pressions voisines du torr. Ceci est dû au fait que dans le processus de recombinaison radiative, seules certaines initiales relatives des deux atomes permettent de satisfaire la condition de conservation de l'énergie et du moment du système.

Type de recombinaison	Réaction	Equation différentielle
I - à trois corps (en volume)	$O + O + [O] \xrightarrow{k'_1} O_2 + [O]$ $O + O + [O_2] \xrightarrow{k_1} O_2 + [O_2]$	$\frac{dN}{dt} = - (k'_1 N + k_1 [O_2]) N^2$
II - sur les parois (en surface)	$O + O_{\text{adsorbé}} \xrightarrow{k_4} O_2$	$\frac{dN}{dt} = - k_4 N$
III - mécanisme de l'ozone (en volume)	$O + O_2 + [O_2] \xrightarrow{k_5} O_3 + [O_2]$ $O_3 + O \xrightarrow{k_6} 2 O_2$	$\frac{dN}{dt} = - 2k_5 [O_2]^2 N$ $\frac{d[O_3]}{dt} = (k_5 [O_2]^2 - k_6 [O_3]) N$
IV - radiative (en volume)	$O + O \xrightarrow{k_2} O_2 + h\nu$	$\frac{dN}{dt} = - k_2 N^2$

Tableau 7 - Processus de recombinaison radicalaire dans un plasma d'oxygène.

N : concentration atomique d'oxygène.

M = [O] ou [O₂] : concentration en troisième corps.

Le mécanisme II décrit les collisions entre les atomes du gaz et les atomes adsorbés sur les parois du tube à réaction. L'équation différentielle qui décrit ce processus n'est valable que dans l'hypothèse d'une concentration stationnaire d'atomes adsorbés. En général, on exprime le coefficient k_4 de ce mécanisme de recombinaison en fonction de la probabilité de recombinaison γ définie comme étant le rapport du nombre de recombinaisons en surface au nombre de collisions sur les parois par unité de surface et par unité de temps :

$$(5.16) \quad k_4 = \frac{\gamma \bar{c}}{2R}$$

où $\bar{c}$ est la vitesse thermique moyenne des atomes.

Dans le mécanisme III de l'ozone, l'équation différentielle est établie en supposant une concentration stationnaire d'ozone. Cette hypothèse est justifiée par le faible rendement en ozone [58]. La disparition d'oxygène atomique est régie par l'équation suivante :

$$(5.17) \quad \frac{dN}{dt} = -k_5 [O_2]^2 N - k_6 [O_3] N$$

D'autre part, l'équation d'évolution de la concentration en ozone s'écrit :

$$(5.18) \quad \frac{d[O_3]}{dt} = k_5 [O_2]^2 N - k_6 [O_3] N$$

Comme la concentration en ozone est constante : $\frac{d[O_3]}{dt} = 0$, et l'équation (5.17) s'écrit alors :

$$(5.19) \quad \frac{dN}{dt} = -2k_5 [O_2]^2 N$$

5.2.2.2 ——— Solutions numériques dans le cas des processus du premier ordre.

D'après l'équation générale de recombinaison (5.9), dans le cas des processus du premier ordre, l'équation d'évolution de la concentration atomique N s'écrit :

$$(5.20) \quad v_0(1-u^2) \frac{\partial}{\partial z} N = D \Delta N - KN$$

avec :

$$(5.21) \quad K = 2k_5 [O_2]^2 + k_4$$

En effectuant le changement de variables suivant :

$$(5.22) \quad \rho = \frac{N}{N_0} ; \lambda = \frac{K}{v_0} \cdot z ; \alpha = \frac{D}{KR^2}$$

où N_0 est la concentration atomique initiale, nous obtenons l'équation suivante :

$$(5.23) \quad (1-u^2) \frac{\partial}{\partial \lambda} \rho(u, \lambda) = \alpha \left[\frac{\partial^2}{\partial u^2} \rho(u, \lambda) + \frac{1}{u} \frac{\partial}{\partial u} \rho(u, \lambda) \right] - \rho(u, \lambda)$$

TWIDDY et ses collaborateurs [56] ont résolu cette équation aux dérivées partielles en écrivant la solution $\rho(u, \lambda)$ sous la forme d'un produit de deux fonctions indépendantes $f(u)$ et $g(\lambda)$. La solution $g(\lambda)$ de l'équation en λ est immédiate et elle est de forme exponentielle. L'équation en u peut se mettre sous la forme classique Sturm-Liouville :

$$(5.24) \quad \left\{ \left[\frac{u}{\alpha} - \frac{d}{du} \left(u \frac{d}{du} \right) \right] - \frac{k^2}{\alpha} \cdot u(1-u^2) \right\} f(u) = 0$$

où k^2 est la valeur propre de l'équation en λ .

L'utilisation des méthodes usuelles d'approximation comme la méthode des variations permet ensuite de déterminer les valeurs propres μ et les fonctions propres associées $f(u)$. Les auteurs ont ainsi résolu l'équation aux valeurs propres en u en prenant comme vecteurs de base les deux fonctions $(1-u^2)$ et $(1-u^2)^2$. La solution $f(u)$ est alors une combinaison linéaire de ces deux fonctions :

$$(5.25) \quad f(u) = a(1-u^2) + b(1-u^2)^2$$

Pour obtenir des solutions numériques de l'équation d'évolution (5.23), nous avons adopté un schéma implicite aux différences finies avancé en λ et centré en u [59]. Ces solutions doivent satisfaire aux conditions suivantes :

1. $\rho = 1$ pour $\lambda = 0$ (condition initiale)
2. $\rho = 0$ pour $\lambda = \infty$ (condition finale)
3. $\frac{\partial}{\partial u} \rho = 0$ pour $u = 0$ (symétrie de révolution)
4. $\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial u} \rho = k$ pour $u = 1$ (condition sur les parois).

Les variables u et λ varient respectivement de 0 à 1 et de 0 à ∞ . La condition 4, pour $k = 0$, correspond à une conservation totale du flux de particules au niveau des parois du tube à écoulement (absence de recombinaison), et, pour $k \neq 0$, elle rend compte de la présence d'une certaine contribution de recombinaison au niveau des parois. Dans la pratique, nous avons effectué les calculs numériques sur ordinateur CII 10070 dans les domaines de variation $[0,1]$ pour la variable u , et $[0,2]$ pour la variable λ avec des pas respectifs de 1/20 et 1/400 (appendice I).

Les figures 24 à 29 montrent les profils en u et en λ de la concentration atomique pour différentes valeurs du paramètre α , c'est-à-dire de la pression p du gaz étudié. De plus, pour des densités suffisamment faibles et pour une température donnée, le produit Dp est constant [54] ; dans ces conditions, le paramètre α est inversement proportionnel à la

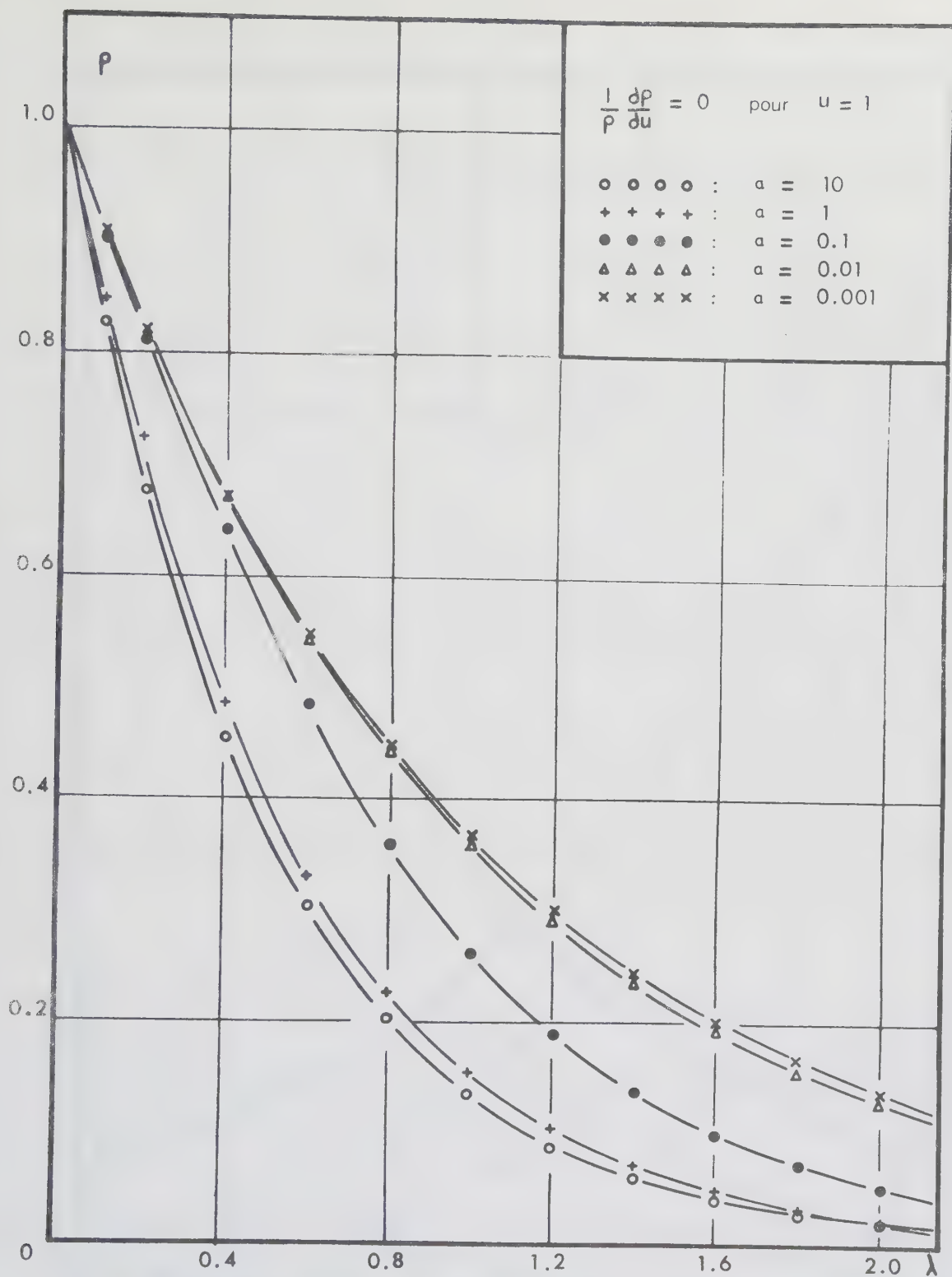


FIG.24 PROFILS AXIAUX DE LA DENSITÉ ATOMIQUE DANS LE CAS D'UNE RECOMBINAISON DU 1^{er} ORDRE (REFLEXION TOTALE SUR LES PAROIS)

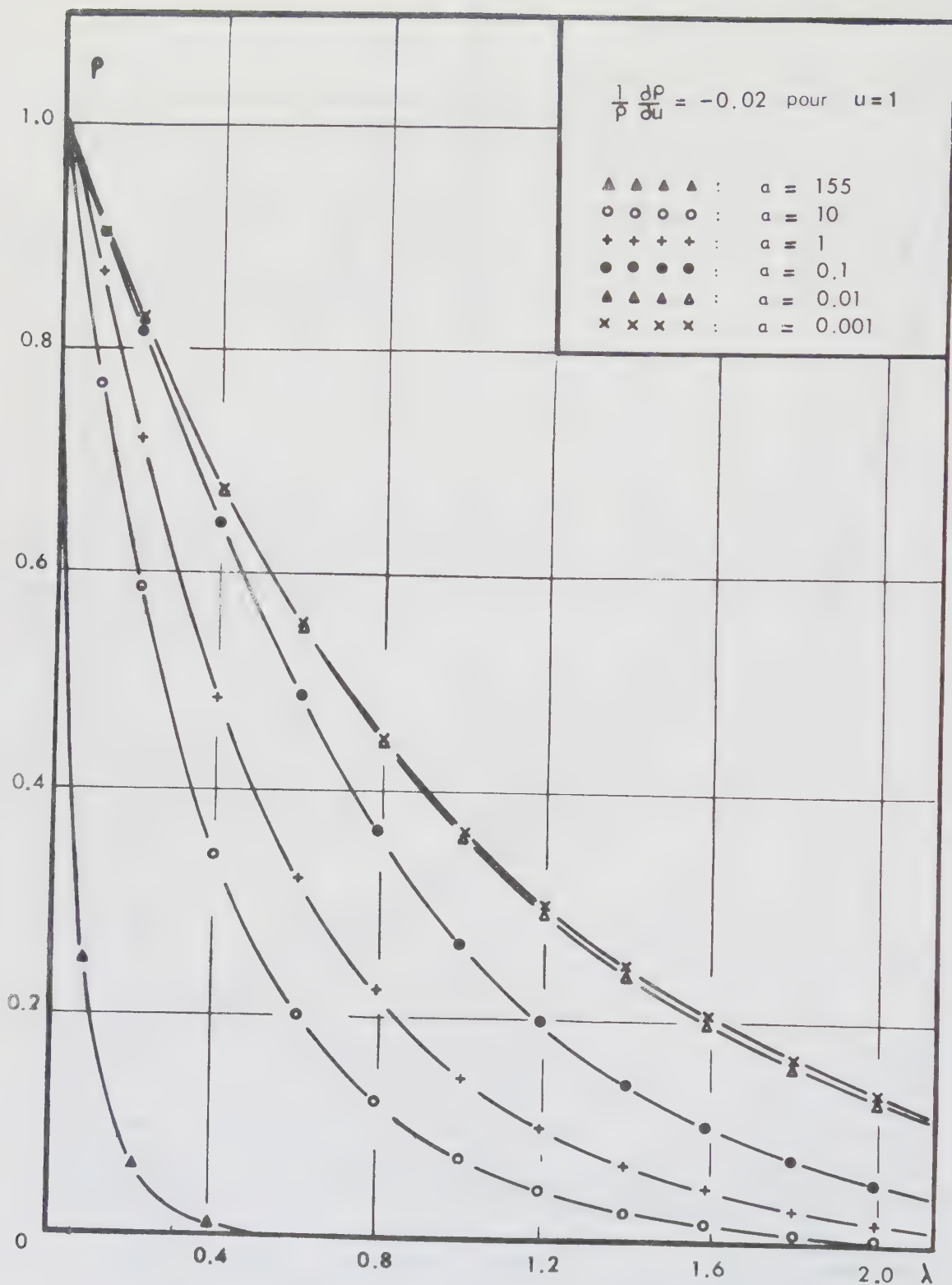


FIG.25 PROFILS AXIAUX DE LA DENSITÉ ATOMIQUE DANS LE CAS D'UNE RECOMBINAISON DU 1^{er} ORDRE (RÉFLEXION TOTALE SUR LES PAROIS)

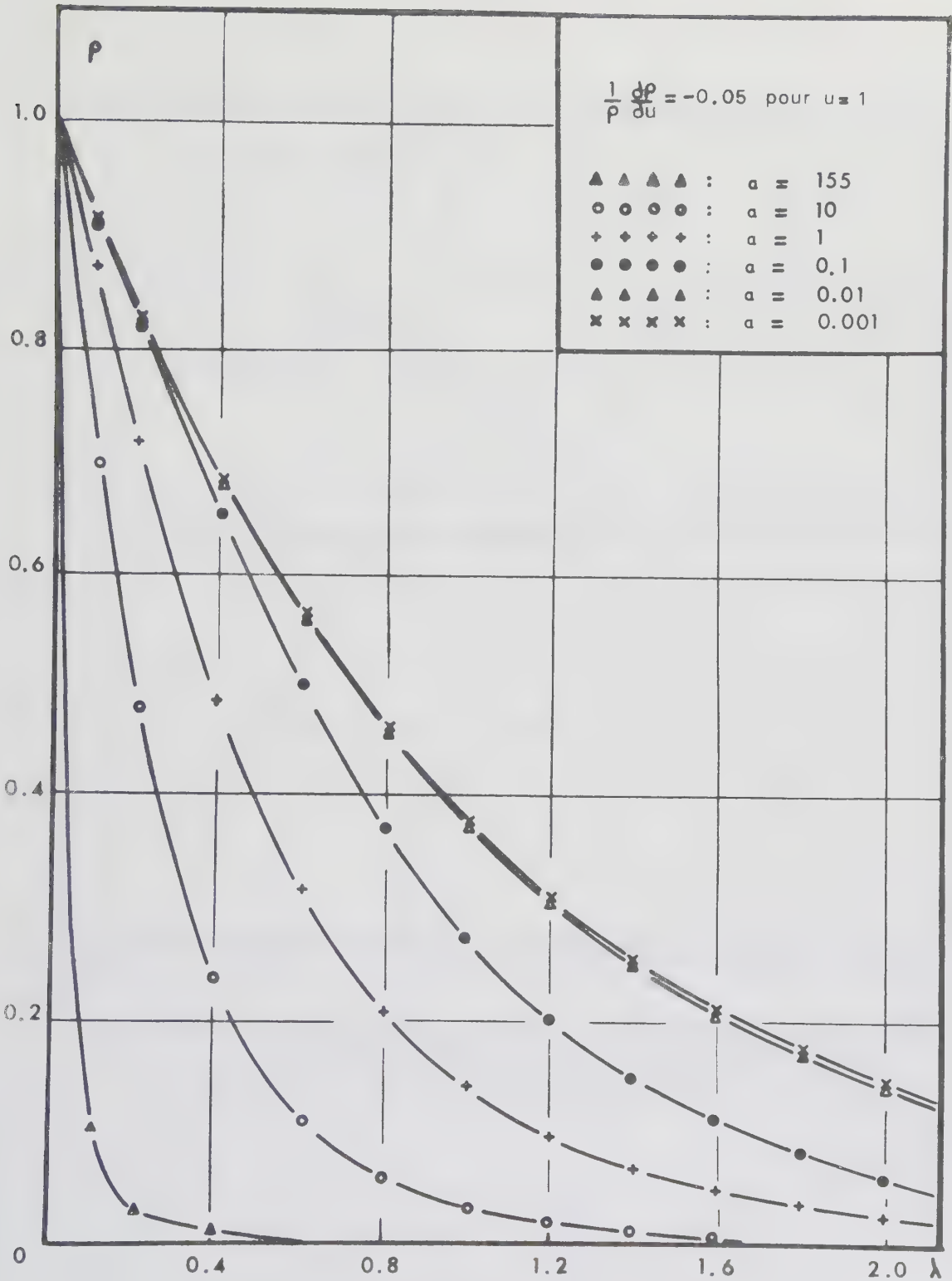


FIG.26 PROFILS AXIAUX DE LA DENSITÉ ATOMIQUE DANS LE CAS D'UNE RECOMBINAISON DU 1^{er} ORDRE (RÉFLEXION PARTIELLE SUR LES PAROIS)

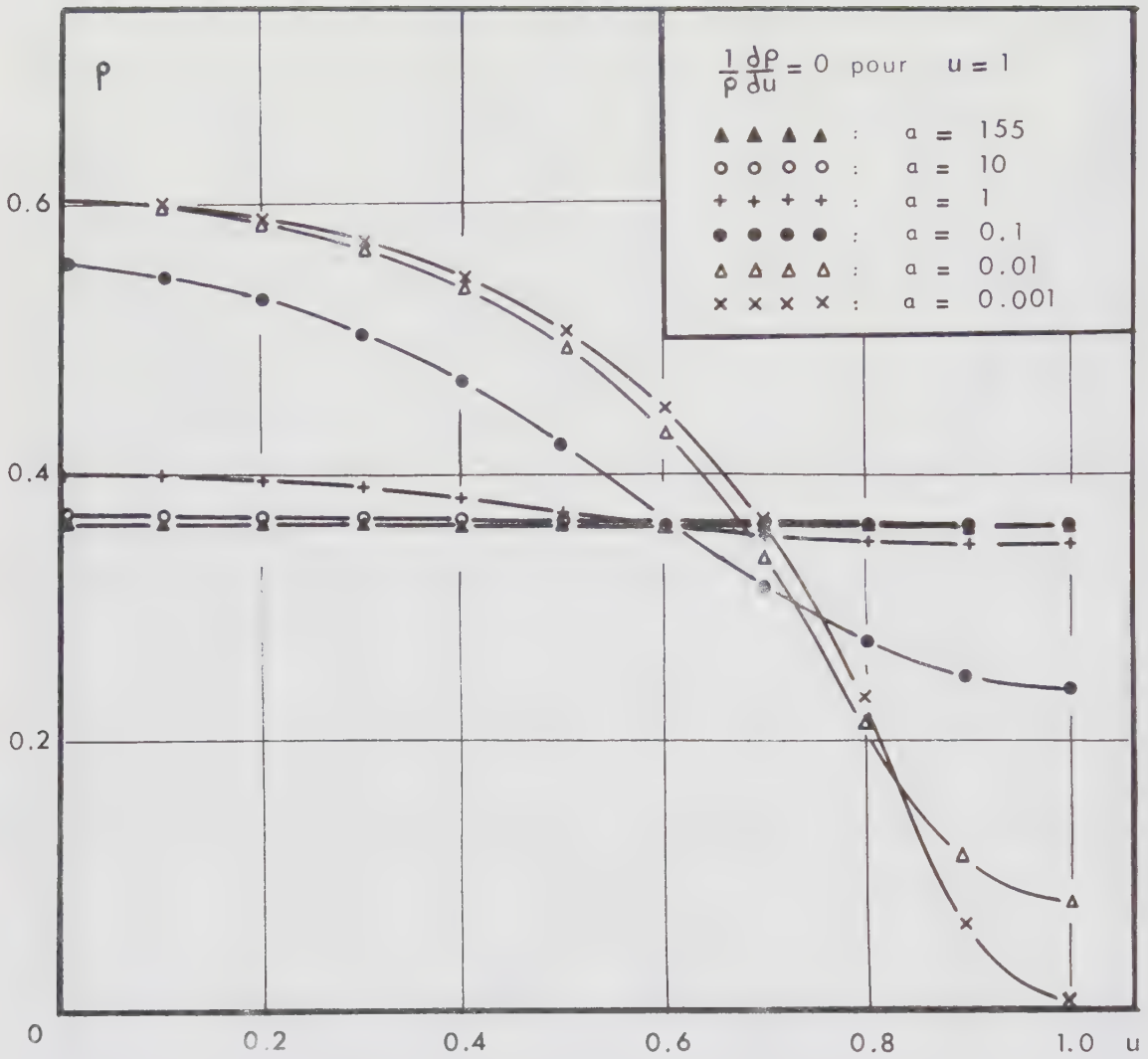


FIG.27 PROFILS RADIAUX DE LA DENSITÉ ATOMIQUE DANS LE CAS D'UNE RECOMBINAISON DU 1^{er} ORDRE POUR $\lambda = 0.5$ (RÉFLEXION TOTALE SUR LES PAROIS)

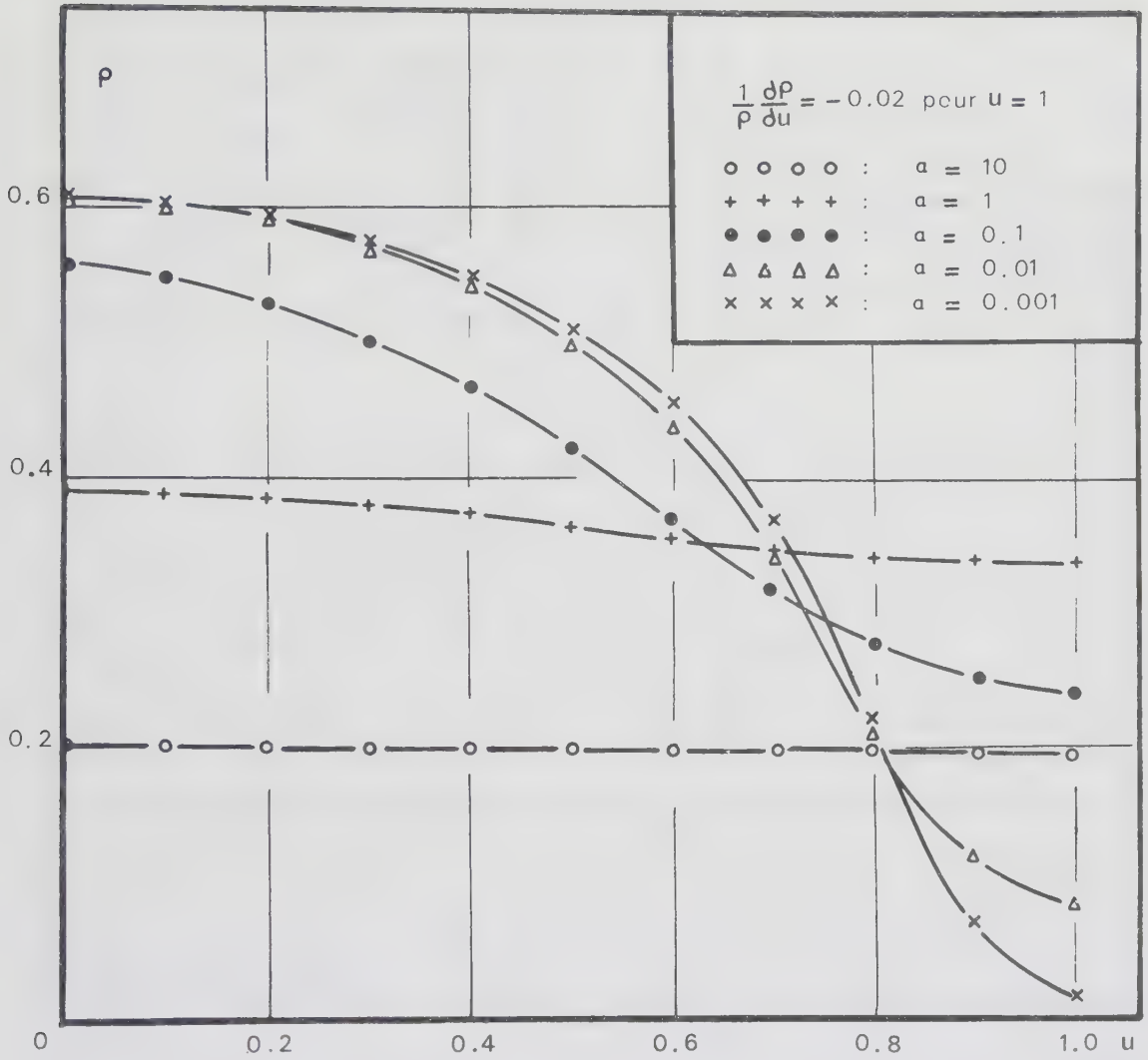


FIG.28 PROFILS RADIAUX DE LA DENSITÉ ATOMIQUE DANS LE CAS D'UNE RECOMBINAISON DU 1^{er} ORDRE POUR $\lambda = 0.5$ (RÉFLEXION PARTIELLE SUR LES PAROIS)

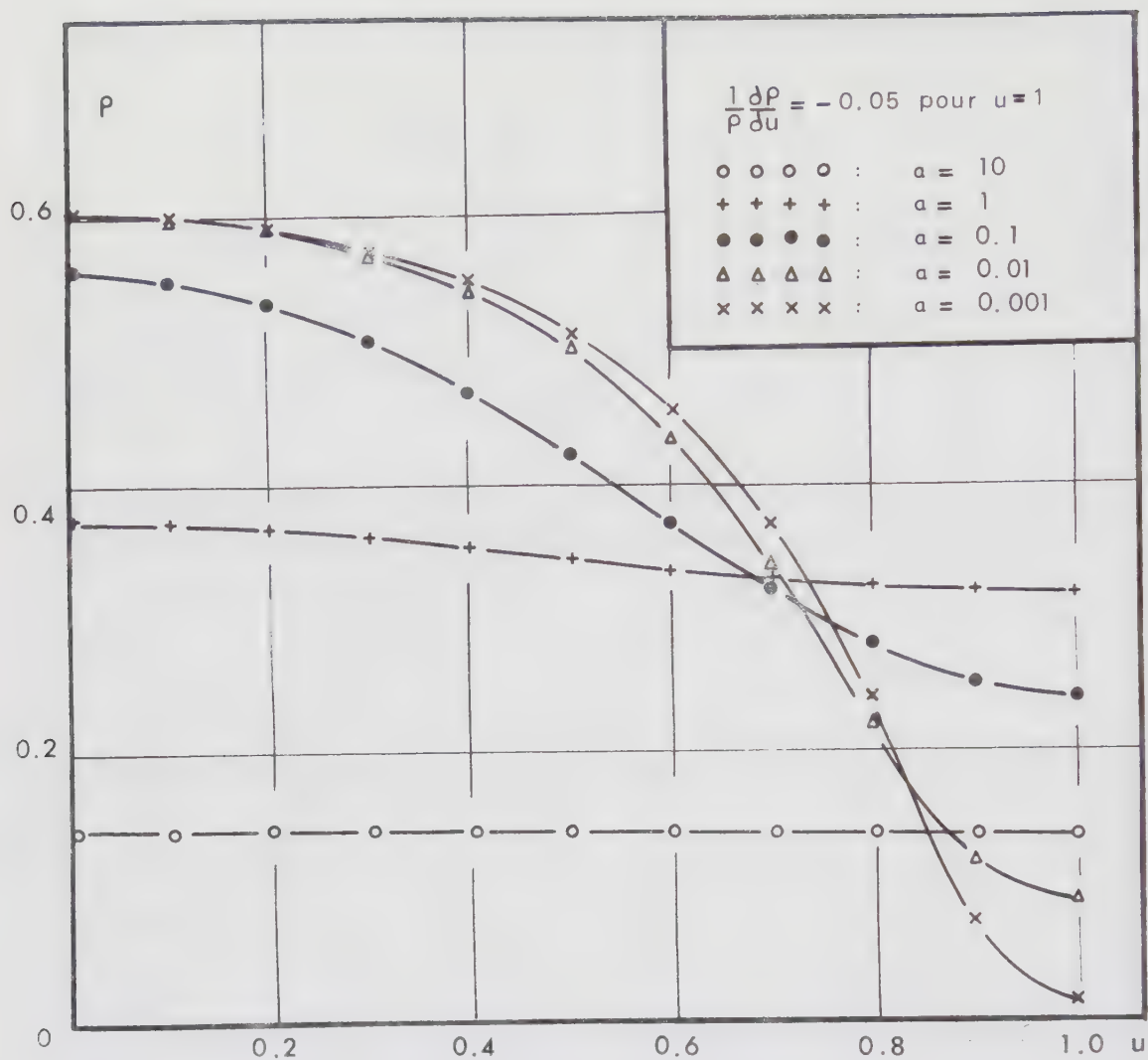


FIG.29 PROFILS RADIAUX DE LA DENSITÉ ATOMIQUE DANS LE CAS D'UNE RECOMBINAISON DU 1^{er} ORDRE POUR $\lambda = 0.5$ (RÉFLEXION PARTIELLE SUR LES PAROIS)

pression p du gaz : $\propto \frac{1}{p}$.

D'après la figure 24, nous constatons qu'en l'absence de recombinaison au niveau des parois du tube à écoulement, le profil axial $\rho(0, \lambda)$ de la concentration atomique ne dépend pratiquement pas du terme de diffusion. Dans le cas contraire (figures 25 et 26), la décroissance atomique au cours du temps de la solution $\rho(0, \lambda)$ est d'autant plus rapide que la contribution de la recombinaison en surface est plus importante. Rappelons que la solution en l'absence du terme de diffusion est de la forme suivante :

$$(5.26) \quad \rho(u, \lambda) = e^{-\frac{\lambda}{1-u^2}}$$

Dans ce cas, pour une valeur donnée de u , la loi de variation de $\log \rho(u, \lambda)$ en fonction de λ (du temps t) est linéaire.

Pour des valeurs suffisamment élevées du paramètre α (faible pression), la diffusion des particules vers les parois du tube à écoulement devient uniforme et la contribution de la recombinaison en surface ne peut plus être négligée. Ces conditions représentent nos conditions expérimentales et comme nous le verrons plus loin, confirment nos hypothèses sur le choix de la nature des processus de recombinaison dans la post-décharge de l'oxygène.

5.2.2.3 ——— Solutions numériques dans le cas des processus du second ordre.

Dans ce cas, l'équation d'évolution de la concentration atomique s'écrit sous la forme suivante :

$$(5.27) \quad v_0(1-u^2) \frac{\partial}{\partial z} N = D \Delta N - K_1 N^2$$

avec :

$$(5.28) \quad K_1 = k_1 [O_2] + k_2$$

En effectuant le même changement de variables que précédemment et en posant :

$$(5.29) \quad \beta = \frac{D}{N_0 K_1 R^2}$$

nous obtenons l'équation :

$$(5.30) \quad (1-u^2) \frac{\partial}{\partial \lambda} \rho(u, \lambda) = \beta \left[\frac{\partial^2}{\partial u^2} \rho(u, \lambda) + \frac{1}{u} \frac{\partial}{\partial u} \rho(u, \lambda) \right] - \rho^2(u, \lambda)$$

On ne connaît pas la solution exacte d'une telle équation aux dérivées partielles et on est amené à effectuer une résolution numérique. Nous avons adopté le même schéma implicite aux différences finies que dans le cas des processus du premier ordre. Nous avons effectué les calculs numériques avec les mêmes domaines de variation et les mêmes pas pour les variables u et λ . (Appendice II). Les figures 30 à 35 représentent les profils en u et en λ que nous avons obtenus pour différentes valeurs du paramètre β .

Comme dans le cas précédent, en l'absence de recombinaison au niveau des parois du tube à écoulement, le terme de diffusion atomique n'a pas d'influence appréciable sur le profil axial $\rho(0, \lambda)$. Par contre, en présence de recombinaison en surface (figures 31 et 32), les solutions axiales $\rho(0, \lambda)$ dépendent fortement du paramètre β ; la décroissance atomique est alors d'autant plus rapide que la valeur de β est plus élevée. Cette décroissance est plus prononcée que dans le cas des processus du premier ordre.

D'après les figures 33, 34, 35, le gradient radial de la concentration atomique est d'autant plus important que la valeur du paramètre β est plus petit. Il s'ensuit que, dans le domaine des pressions élevées, la seule contribution appréciable à la disparition atomique provient des mécanismes de recombinaison en volume. D'après l'équation (5.29), une faible valeur du paramètre β correspond à des valeurs élevées de la concentration atomique initiale N_0 et du rayon R du tube à écoulement (forte dissociation et grand volume de réaction).

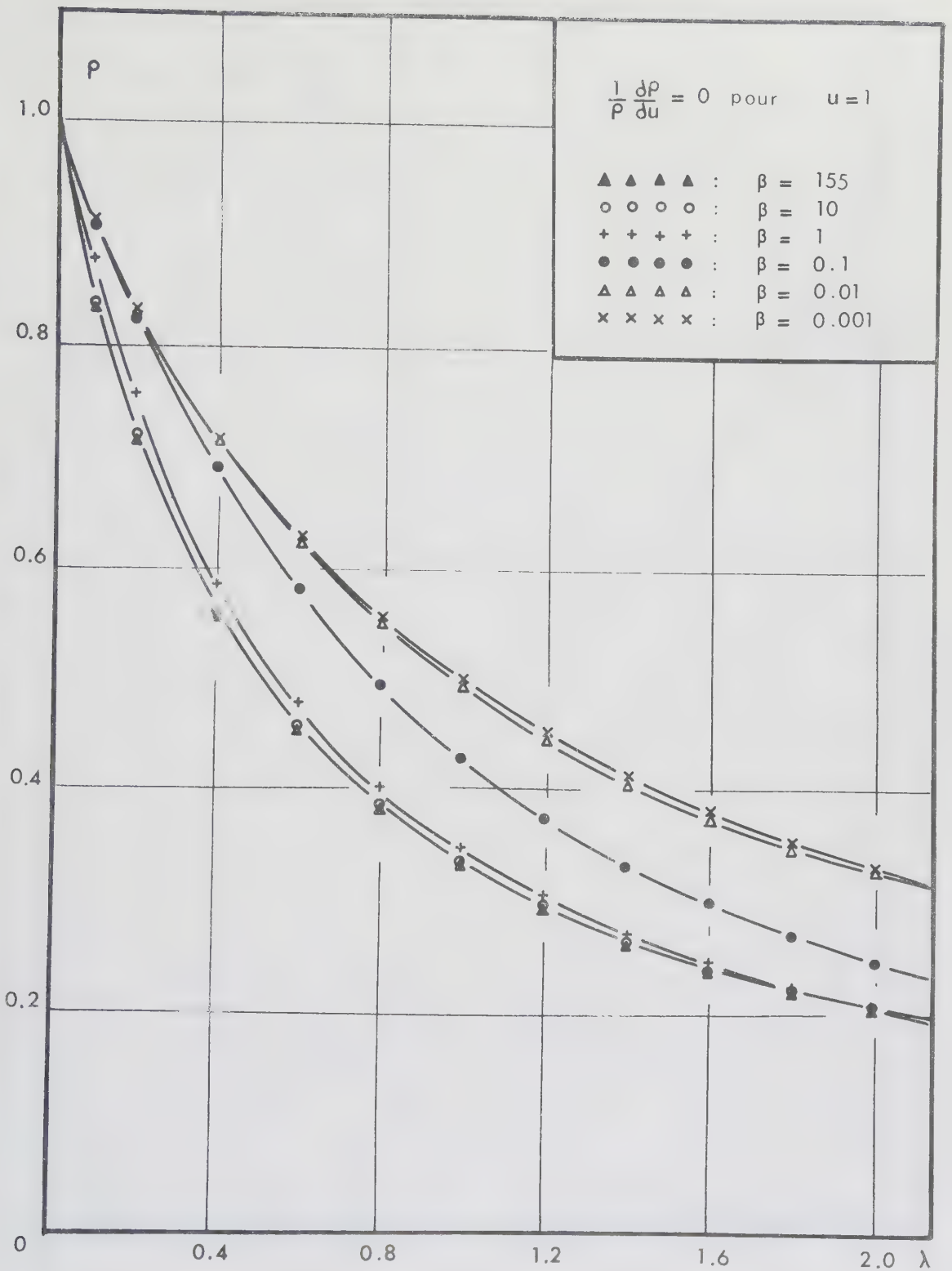


FIG. 30 PROFILS AXIAUX DE LA DENSITÉ ATOMIQUE DANS LE CAS D'UNE RECOMBINAISON DU 2^{ème} ORDRE (RÉFLEXION TOTALE SUR LES PAROIS)

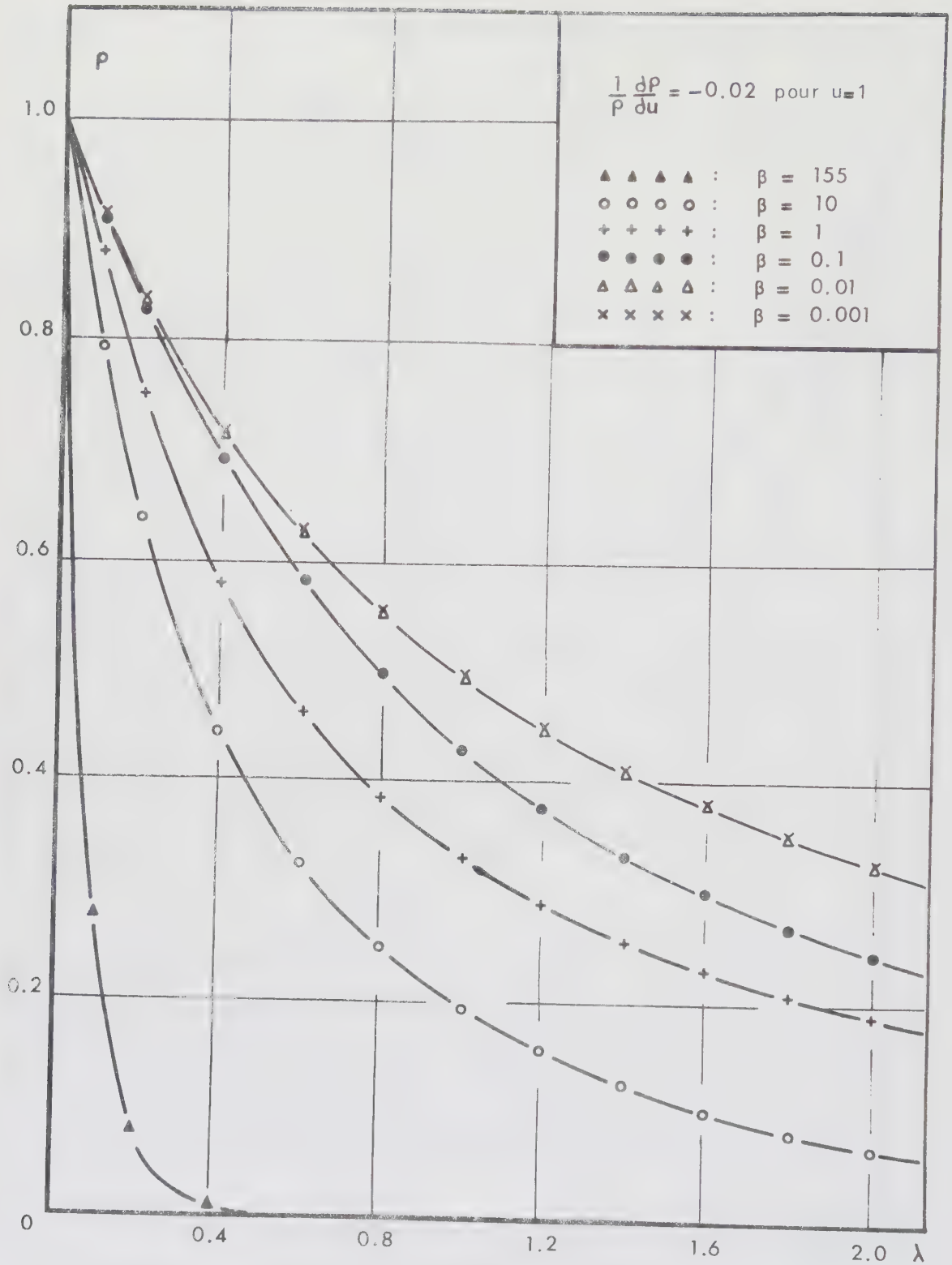


FIG.31 PROFILS AXIAUX DE LA DENSITÉ ATOMIQUE DANS LE CAS D'UNE RECOMBINAISON DU 2^{ème} ORDRE (REFLEXION PARTIELLE SUR LES PAROIS)

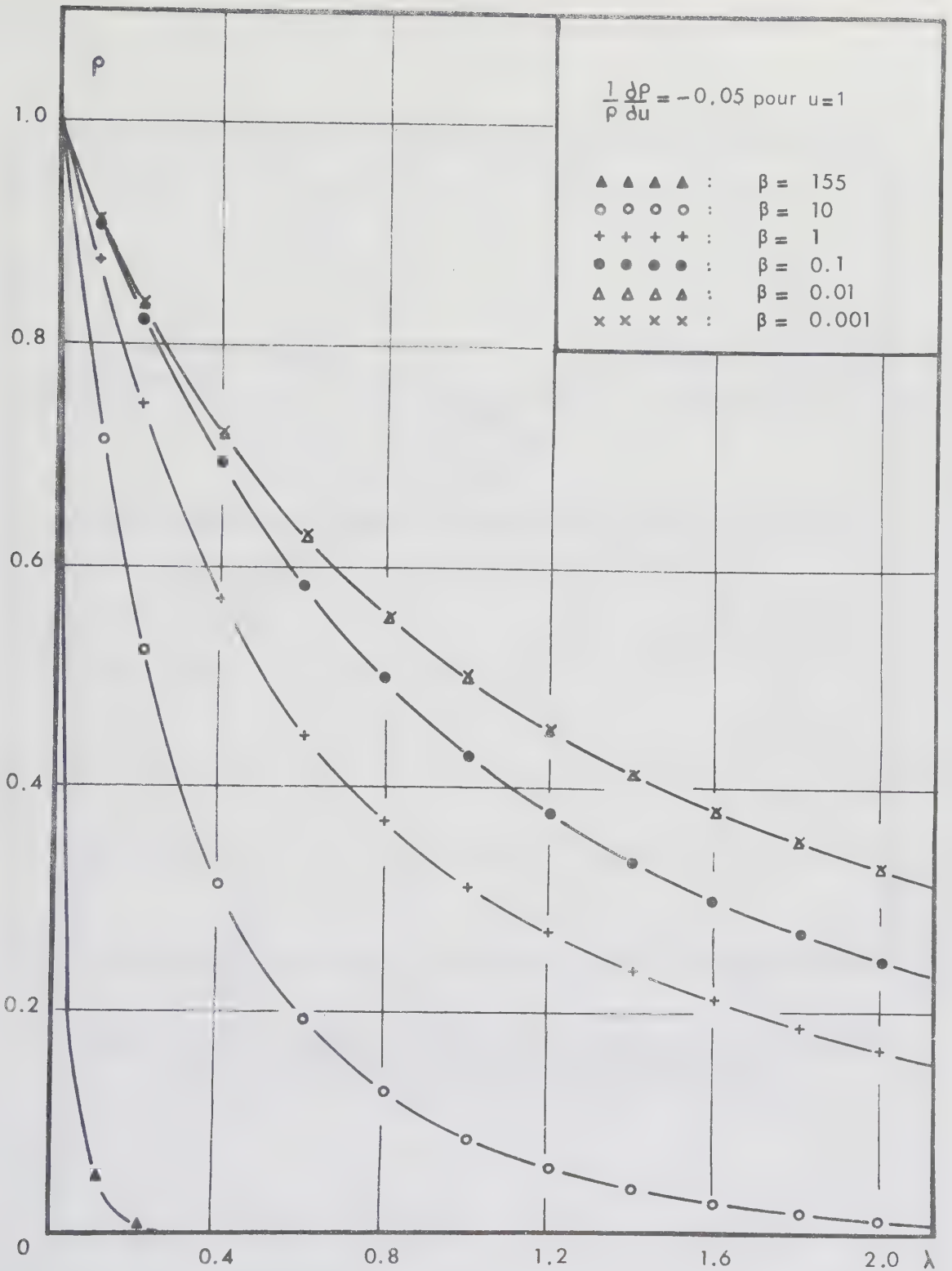


FIG.32 PROFILS AXIAUX DE LA DENSITÉ ATOMIQUE DANS LE CAS D'UNE RECOMBINAISON DU 2^{ème} ORDRE (RÉFLEXION PARTIELLE SUR LES PAROIS)

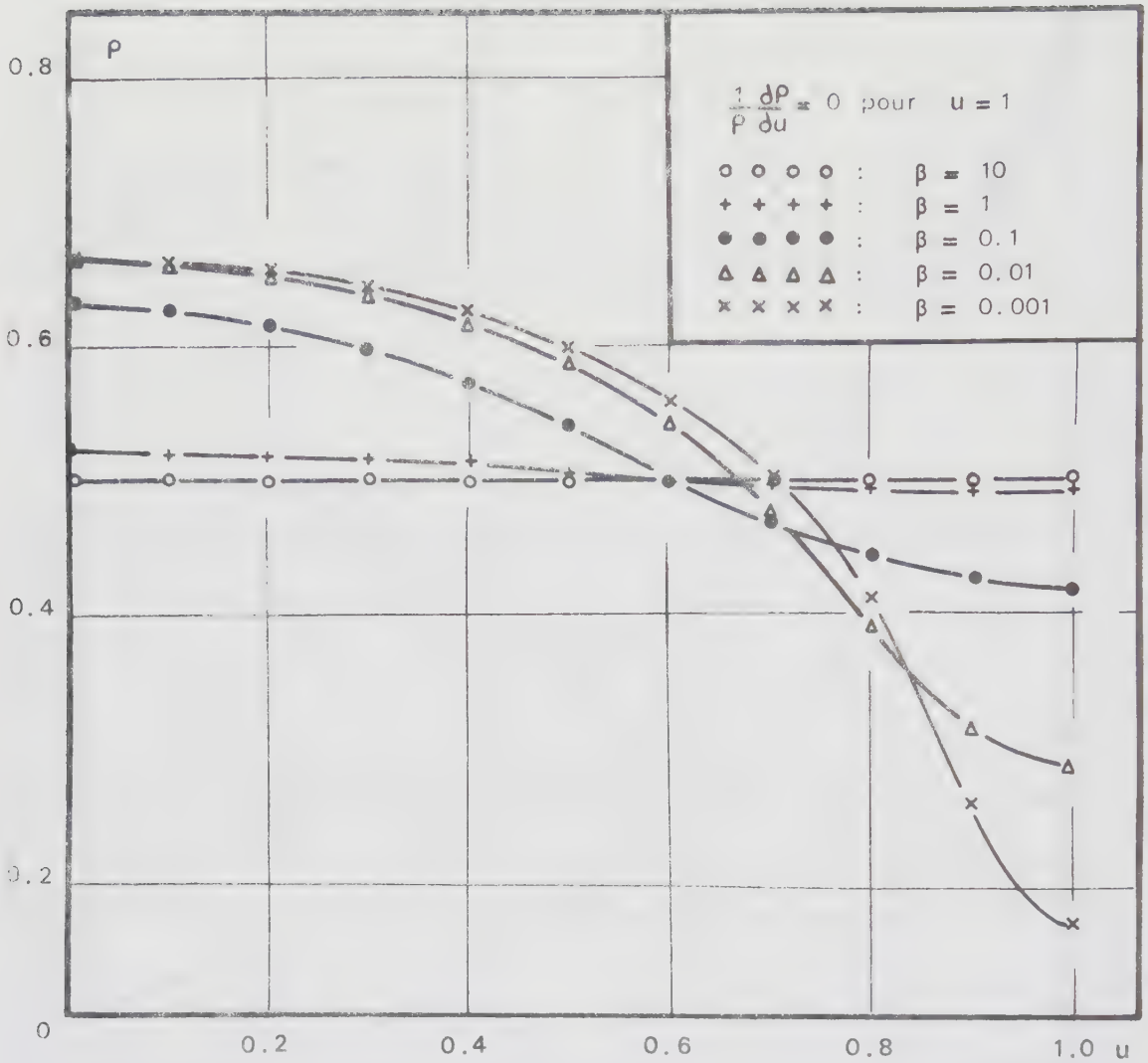


FIG.33 PROFILS RADIAUX DE LA DENSITÉ ATOMIQUE DANS LE CAS D'UNE RECOMBINAISON DU 2^{ème} ORDRE POUR $\lambda = 0.5$ (RÉFLEXION TOTALE SUR LES PAROIS)

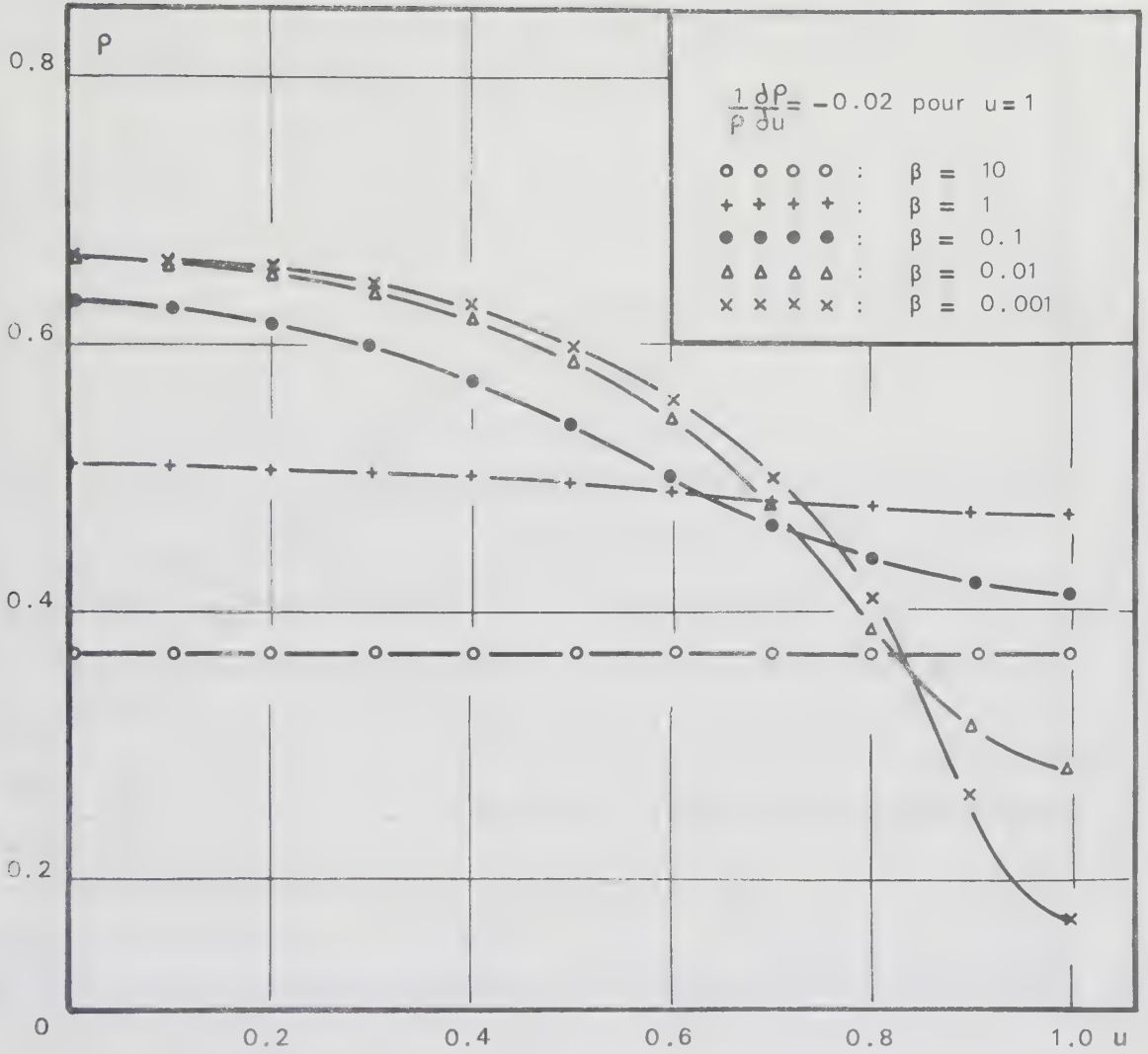


FIG. 34 PROFILS RADIAUX DE LA DENSITÉ ATOMIQUE DANS LE CAS D'UNE RECOMBINAISON DU 2^{ème} ORDRE POUR $\lambda = 0.5$ (RÉFLEXION PARTIELLE SUR LES PAROIS)

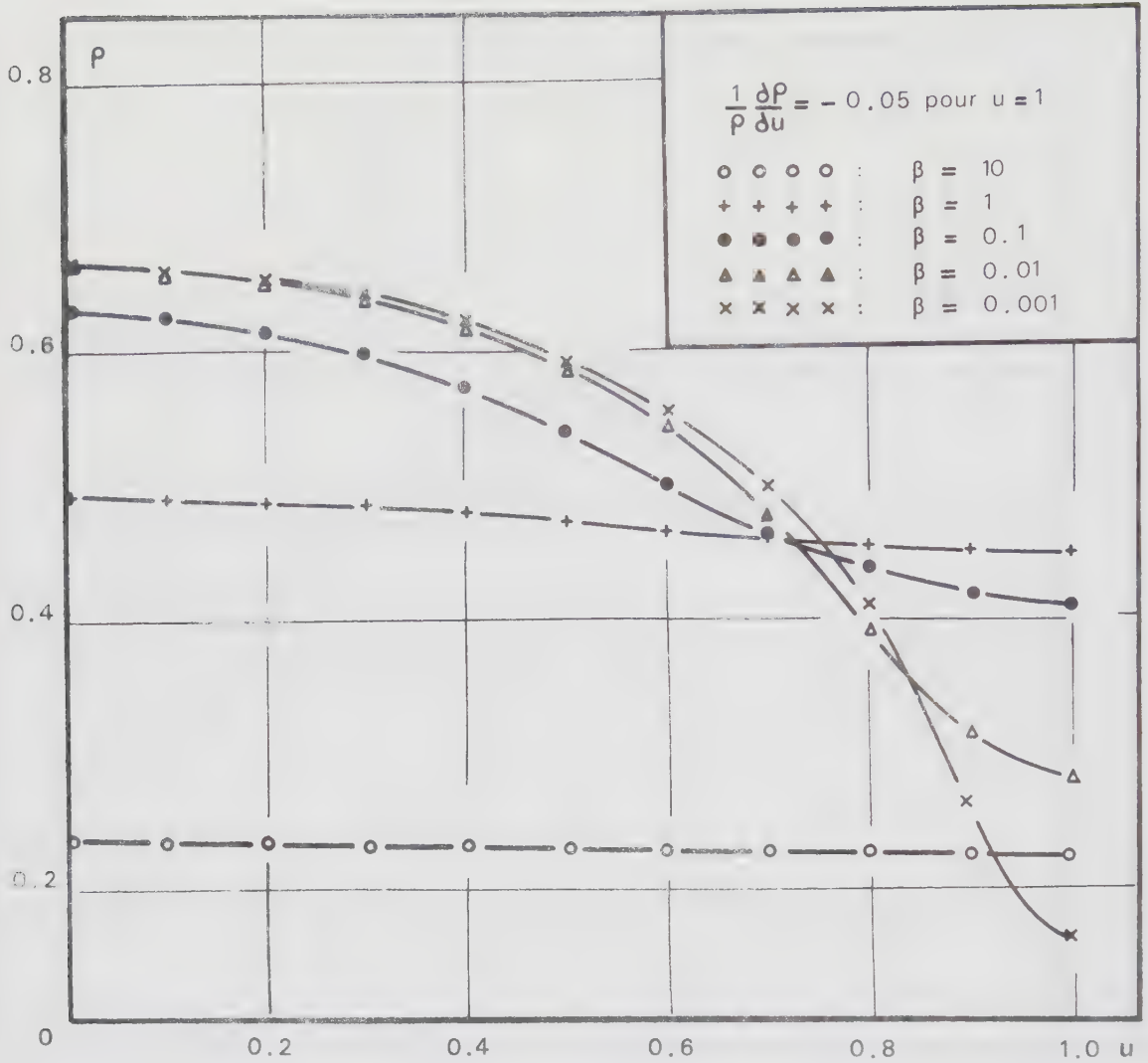


FIG. 35 PROFILS RADIAUX DE LA DENSITÉ ATOMIQUE DANS LE CAS D'UNE RECOMBINAISON DU 2^{ème} ORDRE POUR $\lambda = 0.5$ (RÉFLEXION PARTIELLE SUR LES PAROIS)

Notons qu'en l'absence du terme de diffusion atomique, la solution générale $\rho(u, \lambda)$ satisfaisant aux conditions limites énumérées précédemment est de la forme :

$$(5.31) \quad \rho(u, \lambda) = \left(1 + \frac{\lambda}{1-u^2}\right)^{-1}$$

5.2.2.4 ——— Conclusion.

Nous venons d'établir les équations d'évolution de la concentration atomique qui décrivent les différents processus de recombinaison radicalaire dans la post-décharge de l'oxygène. Nous n'avons pas envisagé le cas des processus du troisième ordre parce qu'ils n'apportent qu'une contribution négligeable dans le domaine des pressions du torr. L'étude de l'effet dû au gradient de pression le long du tube à écoulement a permis de montrer qu'en travaillant avec des distances inférieures à environ 50 cm, les variations de la composante axiale de la vitesse moyenne d'écoulement sont très faibles et elles peuvent être considérées comme négligeables.

D'autre part, la résolution numérique des équations d'évolution des processus du premier et du second ordre permet de déterminer l'influence des différents paramètres expérimentaux (tels que la pression du gaz, le taux de dissociation initiale, la géométrie de l'enceinte à réaction) sur la forme des profils axiaux et radiaux de la concentration atomique, et de justifier le choix des hypothèses faites pour l'interprétation des résultats expérimentaux.

5.3 ——— RESULTATS EXPERIMENTAUX.

5.3.1 ——— CONDITIONS OPERATOIRES.

L'ensemble des expériences que nous avons effectuées dans l'étude cinétique des processus de recombinaison des atomes $O(^3P)$ s'étend dans un domaine de pression de $5 \cdot 10^{-1}$ torr à 2 torr. Les vitesses d'écoulement du gaz sont calculées à partir de la formule (5.7) ou de la mesure du débit gazeux. Aux erreurs expérimentales près, les valeurs obtenues par les deux

méthodes sont en bon accord (écart inférieur à 5 %). Avant chaque manipulation, le tube de silice est nettoyé au moyen d'un pompage secondaire prolongé (pression de 10^{-6} torr). En outre, après amorçage de la décharge, nous la laissons se stabiliser pendant environ un quart d'heure pour obtenir un état de surface stationnaire sur les parois du tube à écoulement. Comme nous l'avons souligné dans le paragraphe 5.2.2.1, cette condition est une des hypothèses faites dans l'établissement des équations d'évolution.

La raie de référence de l'oxygène moléculaire que nous avons utilisée pour l'ensemble de ces expériences est la raie C située à 5 936 Gauss (figure 12, page 42). Nous l'avons choisie pour sa structure simple et sa forte intensité ; ceci nous permet de travailler, pour le gaz étudié et pour le gaz de référence, avec des gains comparables du système de détection du spectromètre R.P.E.

Comme dans le cas de l'oxygène moléculaire, nous avons procédé à des expériences préliminaires pour définir les conditions optimales d'obtention du spectre de l'oxygène atomique. Les figures 36 et 37 représentent les courbes de variation de l'amplitude pic à pic S_{pp} du signal enregistré en fonction de l'amplitude de modulation H_m et de la pression p du gaz. Nous constatons que la valeur de H_m correspondant au maximum de S_{pp} est la même ($H_m = 400$ mgauss) pour l'oxygène moléculaire (figure 8, page 38) et pour l'oxygène atomique (figure 36) ; dans ces conditions, nous utilisons cette valeur pour les deux gaz. De plus, nous avons mesuré la valeur de la largeur de raie optimale ΔH_{opt} en fonction de la pression p du gaz.

Nous avons étudié aussi les variations de l'amplitude pic à pic S_{pp} en fonction de l'énergie hyperfréquence incidente W et du courant de polarisation I de la diode détectrice du spectromètre R.P.E. (figure 38 et 39). L'examen de ces courbes montre qu'en travaillant avec une énergie hyperfréquence incidente de l'ordre du milliwatt, on est encore loin de la zone de saturation du phénomène, et qu'une valeur de 30 à 40 μA du courant de polarisation du détecteur convient parfaitement.

5.3.2 ——— ETUDE DE LA RELAXATION ELECTRONIQUE.

5.3.2.1 ——— Mesure de la densité électronique dans la décharge hyperfréquence.

Avant de procéder à l'étude cinétique par R.P.E. des processus de

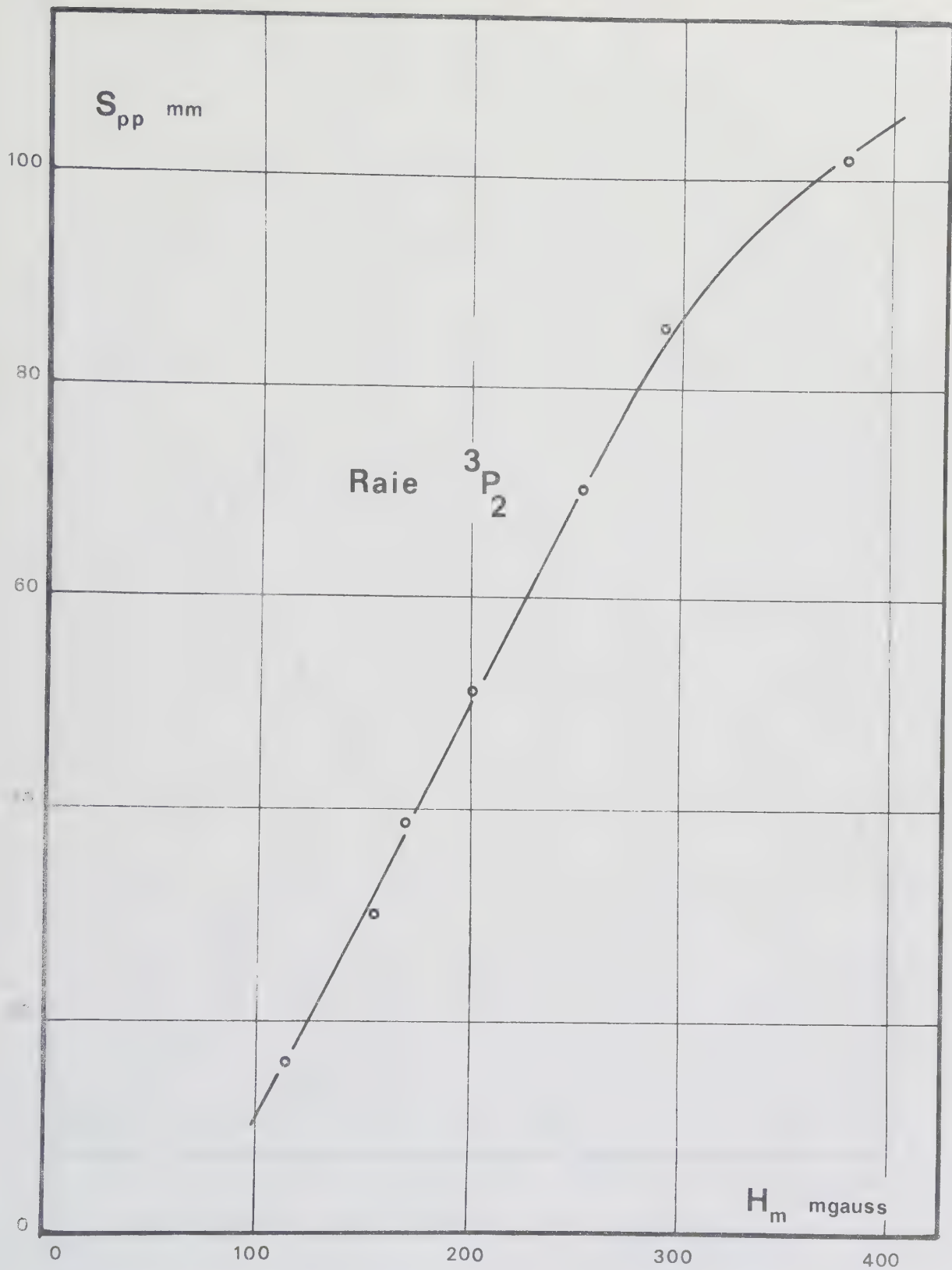


FIG.36 INFLUENCE DE L'AMPLITUDE DE MODULATION
SUR L'AMPLITUDE DU SIGNAL

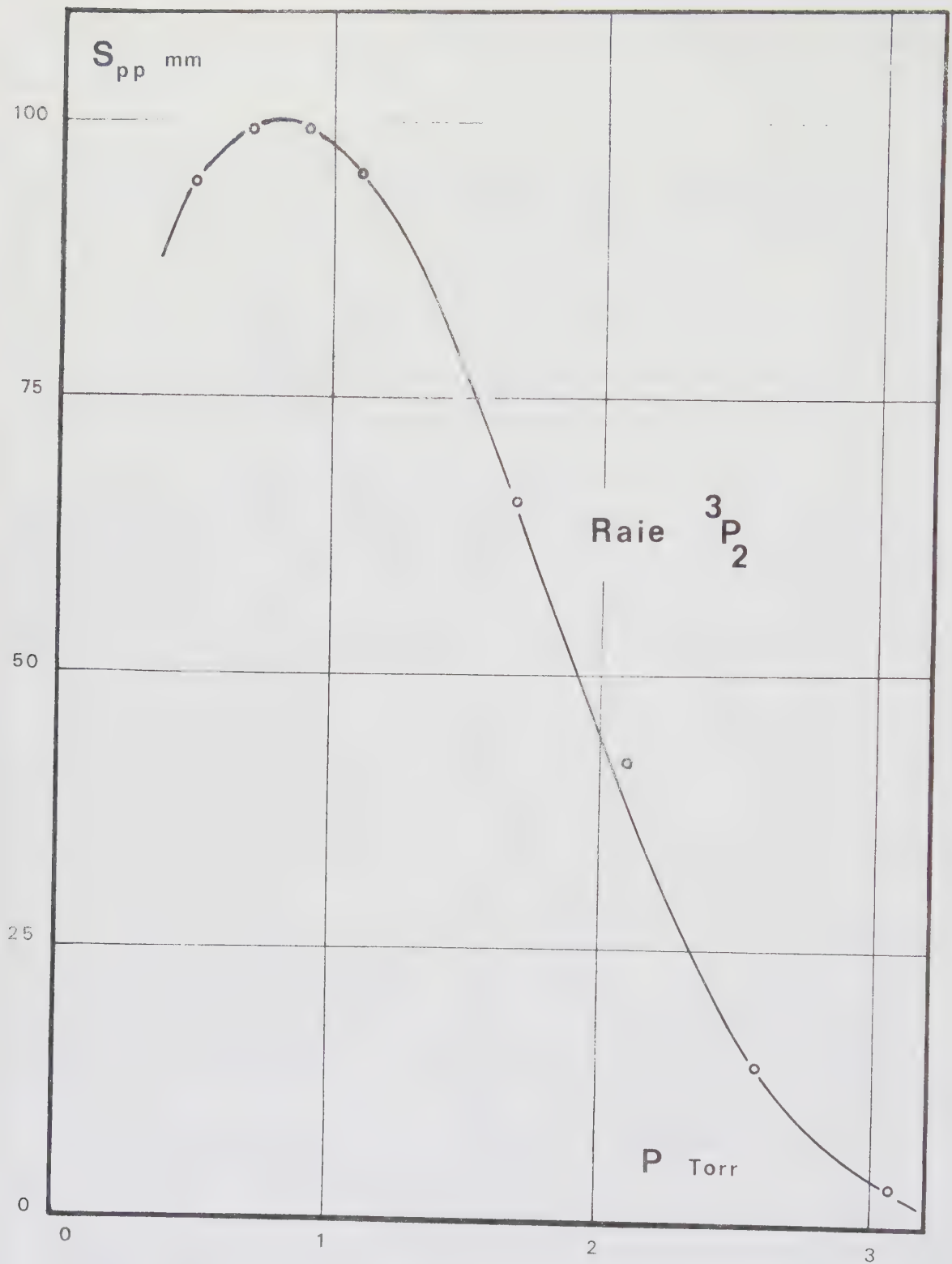


FIG. 37 INFLUENCE DE LA PRESSION SUR L'AMPLITUDE DU SIGNAL

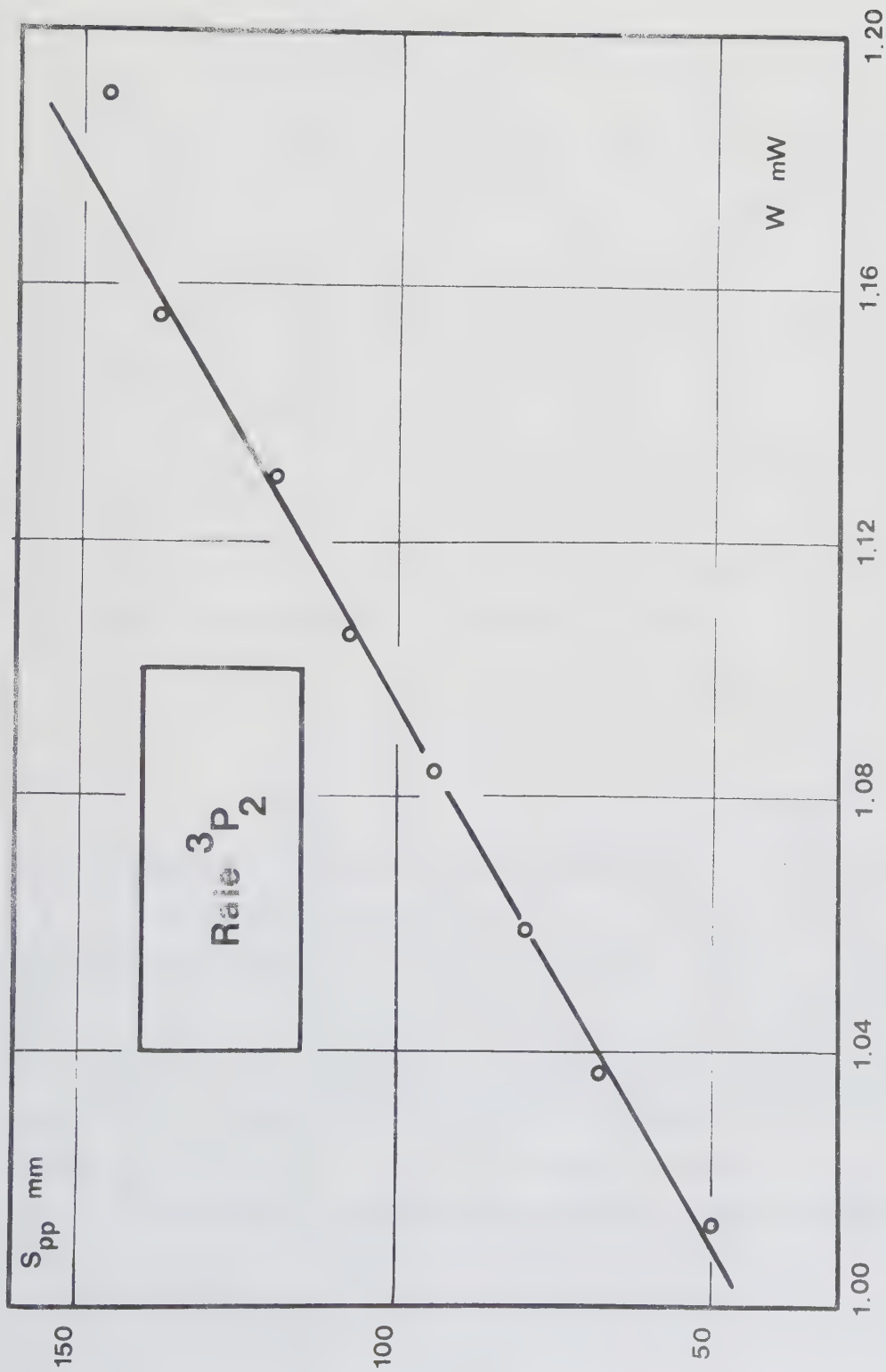


FIG. 38 INFLUENCE DE L'ENERGIE HYPERFREQUENCE SUR L'AMPLITUDE DU SIGNAL

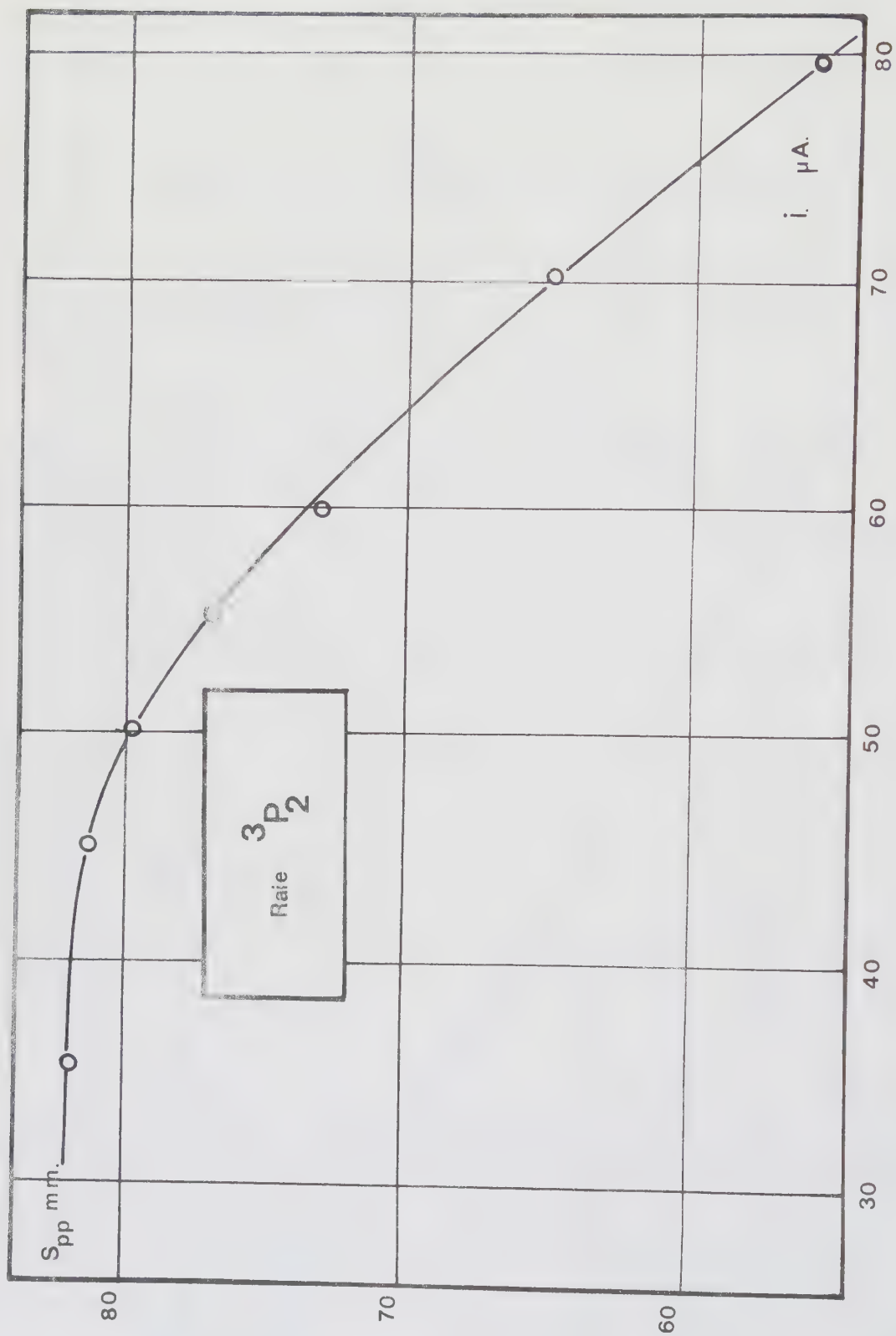


FIG. 39 INFLUENCE DU COURANT DE POLARISATION

recombinaison atomique, nous avons effectué des mesures de densité et de recombinaison électronique ("relaxation") pour connaître l'influence des particules chargées dans le plasma.

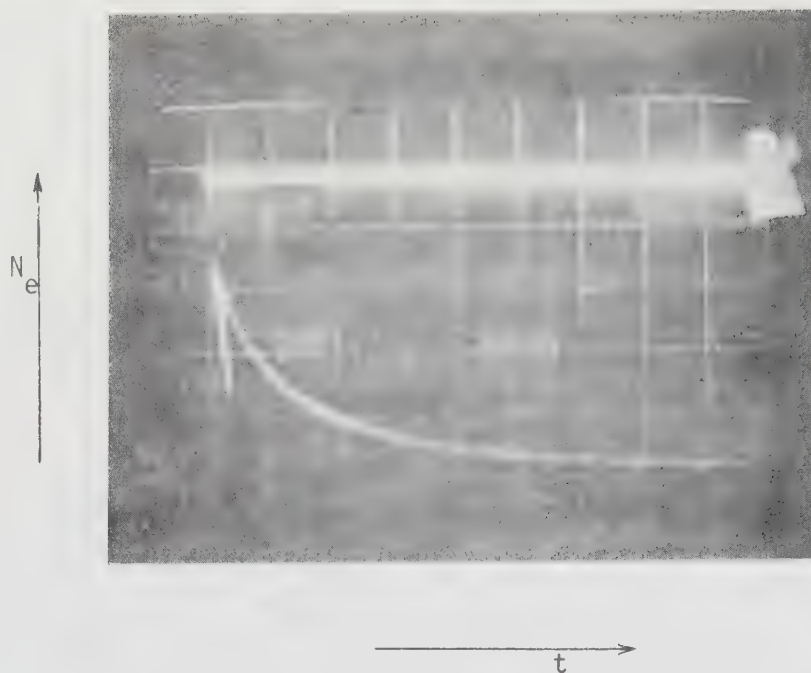
Les méthodes de diagnostic des plasmas dépendent de la valeur à mesurer de la densité électronique N_e . Pour des plasmas denses ($N_e > 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) et en équilibre thermodynamique local, les méthodes suivantes peuvent être envisagées : mesure de l'intensité des raies ^[60], de l'élargissement par effet Stark ^[61], de l'élargissement par effet Doppler ^[62].

Les plasmas que nous étudions ne sont pas en E.T.L. ; la température T_e des électrons est très supérieure à celle des neutres. On peut utiliser soit des sondes de Langmuir simples ou doubles ^[63] ^[64], soit la méthode de la cavité résonnante ^[65]. Nous avons utilisé cette dernière pour nos mesures ; le montage hyperfréquence fonctionnant à 6 500 MHz a été mis au point au laboratoire par BURGER et DAVID ^[66] ^[67]. La densité électronique N_e est mesurée à partir de la connaissance du déplacement $\Delta\nu$ de la fréquence de résonance de la cavité en présence des électrons. Elle est donnée par la formule suivante :

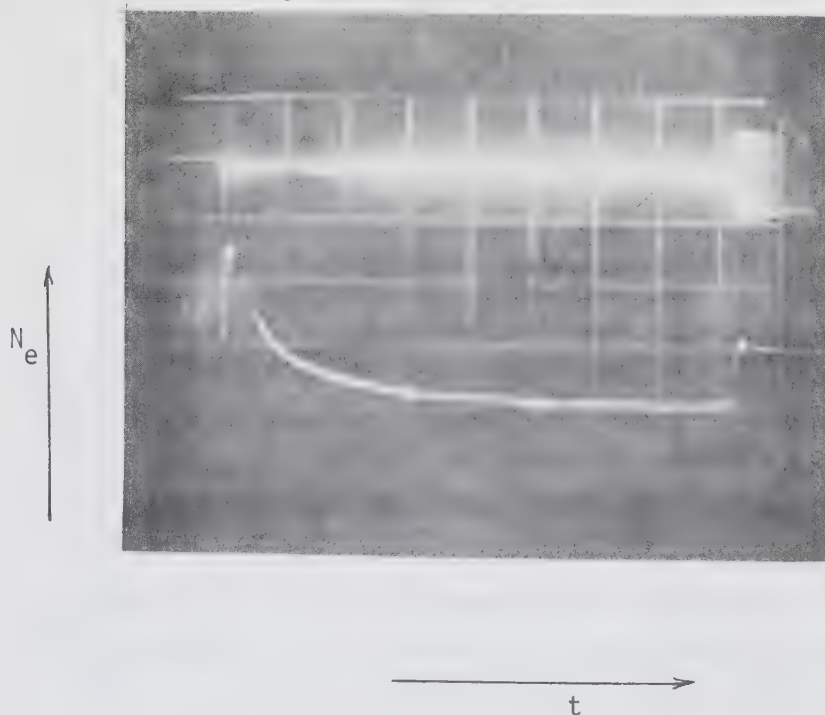
$$(5.32) \quad N_e = 1,2 \cdot 10^9 \Delta\nu$$

où le déplacement de fréquence $\Delta\nu$ est exprimé en MHz et N_e en cm^{-3} .

Les photographies 3 et 4 montrent des courbes de disparition des électrons pendant la phase de la recombinaison dans un plasma d'oxygène. Les densités sont de l'ordre de 10^{10} cm^{-3} . Dans la première phase de la relaxation, nous observons une augmentation de la densité électronique N_e qui est due à l'effet Penning. D'après les travaux de DAVID ^[67], la disparition des particules chargées est contrôlée par diffusion ambipolaire. La figure 40 représente la courbe de variation du temps de relaxation τ en fonction de la pression p de l'oxygène. Pour des pressions de l'ordre du torr, le temps de relaxation est d'environ 10^{-1} ms ; ceci correspond à une disparition totale des électrons après un parcours de quelques millimètres pour une vitesse d'écoulement de 10^3 cm.s^{-1} .



Photographie 3 - Relaxation électronique dans l'oxygène : $p = 1,4$ torr
 en abscisses : 1 division = $100 \mu s$
 Courbe du haut : excitation haute-fréquence.
 N_e en unité arbitraire.



Photographie 4 - Relaxation électronique dans l'oxygène : $p = 6.10^{-1}$ torr
 en abscisses : 1 division = $100 \mu s$
 courbe du haut : excitation haute-fréquence.
 N_e en unité arbitraire.

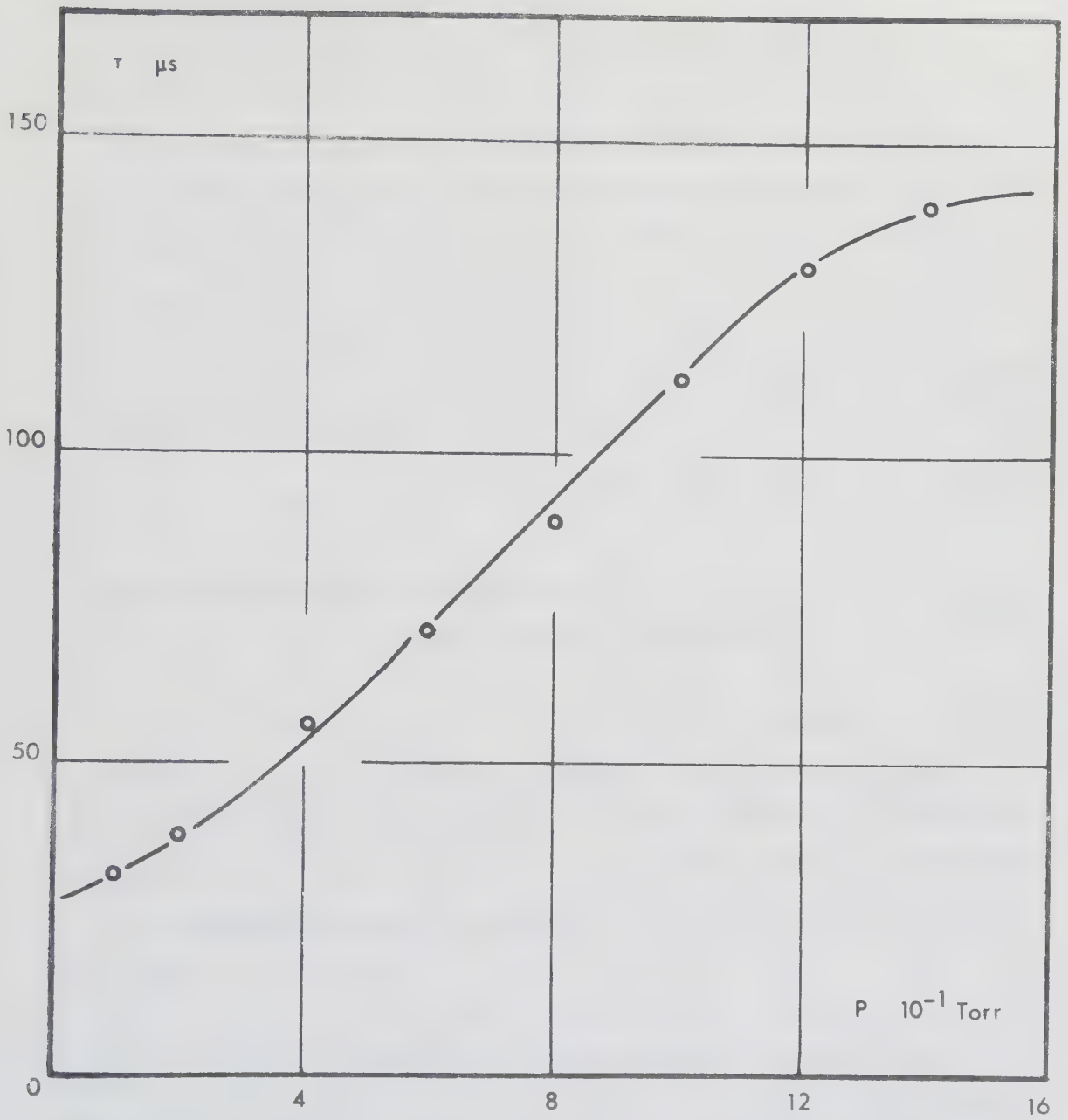


FIG.40 VARIATION DU TEMPS DE RELAXATION ELECTRONIQUE
EN FONCTION DE LA PRESSION DANS UN PLASMA
D'OXYGENE

De plus, en collaboration avec BURGER, nous avons essayé de mesurer la densité électronique N_e à la sortie de la cavité de décharge au moyen d'un montage hyperfréquence fonctionnant à 9 000 MHz. A la limite de sensibilité de l'appareillage (10^{10} cm^{-3}), nous n'avons pas pu mettre en évidence la présence d'électrons libres dans une région située à environ 4 cm en aval de la décharge pour des vitesses d'écoulement allant de $2 \cdot 10^2 \text{ cm.s}^{-1}$ à 10^3 cm.s^{-1} .

En conclusion, en effectuant nos mesures par R.P.E. de concentrations atomiques à partir d'une distance d'environ 30 cm en aval de la décharge, nous éliminons, d'une part, l'influence du champ magnétique continu de l'électro-aimant sur le plasma et, d'autre part, la présence des particules chargées dans la post-décharge.

5.3.3 ——— ETUDE CINETIQUE DES PROCESSUS DE RECOMBINAISON ATOMIQUE DANS UN SYSTEME A ECOULEMENT GAZEUX.

5.3.3.1 ——— Méthodes de mesure [68].

L'étude cinétique des processus de recombinaison dans la post-décharge nécessite la connaissance de la variation au cours du temps de la concentration atomique. Nous allons décrire les trois méthodes expérimentales que nous avons mises en oeuvre pour mesurer la concentration atomique, et pour étudier la variation temporelle de cette dernière grandeur.

5.3.3.1.1 ——— Méthode A de variation de la pression.

C'est la première des méthodes que nous avons utilisées [69] [70]. Elle consiste à obtenir, la distance C_1C_2 entre la source atomique et le détecteur étant maintenue constante (voir figure 3, page 22), la variation du temps entre la création des atomes et leur détection en faisant varier la vitesse moyenne de l'écoulement gazeux, ou encore de la pression moyenne dans le tube à écoulement. En effet, nous avons vu que, pour un flux laminaire, la vitesse moyenne $\bar{v}$ de l'écoulement dans le tube de rayon R et de longueur L est donnée par : (voir aussi l'équation (5.7) page 67)

$$(5.33) \quad \bar{v} = \frac{\Delta p \cdot R^2}{8 \eta L}$$

Δp étant la différence entre les pressions p_1 à l'entrée et p_2 à la sortie du tube à écoulement, et, ν la viscosité du gaz. Nous prenons pour cette dernière grandeur la valeur à la température ambiante.

Cette méthode de mesure est laborieuse et elle nécessite un temps d'exploitation des résultats assez long, puisque chaque courbe de décroissance atomique comportant k points nécessite le calcul de $2k$ premiers moments des signaux du gaz étudié et de l'échantillon de référence. De plus, le nombre k de points d'une courbe de décroissance atomique est limité par les possibilités mécaniques de réglage des vannes amont R_4 et aval R_3 du dispositif à écoulement gazeux. Dans nos expériences, k est généralement de l'ordre de 8.

5.3.3.1.2 — Méthode B de déplacement de la source.

Lorsque, le régime des pressions étant stationnaire, on déplace la source atomique par rapport au système de détection ou vice-versa, on constate que le premier moment I du signal est proportionnel à l'amplitude pic à pic S_{pp} de sa dérivée première (figure 41). Il en résulte que l'enregistrement de deux signaux de R.P.E., l'un du gaz étudié et l'autre de l'échantillon de référence, suffit pour obtenir une courbe de décroissance atomique : les mesures des amplitudes pic à pic S_{pp} permettent ensuite de déterminer les autres points.

Dans ce cas, on peut travailler sur un grand nombre d'abscisses, et, par conséquent, obtenir un nombre k de points supérieur au précédent. Ainsi, dans nos expériences, pour une variation totale de la distance de déplacement de 35 cm de la décharge, nous prenons quinze points ; de plus, pour obtenir chaque point, nous effectuons au moins trois mesures de l'amplitude pic à pic S_{pp} dont nous calculons la valeur moyenne. La décharge étant très localisée nous prenons pour origine des abscisses le centre de l'intervalle compris entre les deux parties du conducteur central de la cavité de décharge (figure 5, page 26). Généralement, le plasma s'étend sur une longueur inférieure à 5 mm.

Avec cette méthode, le gain de temps est considérable, et le tracé des courbes de décroissance atomique est beaucoup plus facile à obtenir. Cependant, le désavantage que cette méthode peut présenter est l'existence d'un gradient de pression, faible d'ailleurs, (de l'ordre de 7 %) le long du tube à écoulement ; ceci entraîne une incertitude sur le rendement atomique initial dans la décharge du gaz. EVENSON [41] a utilisé cette

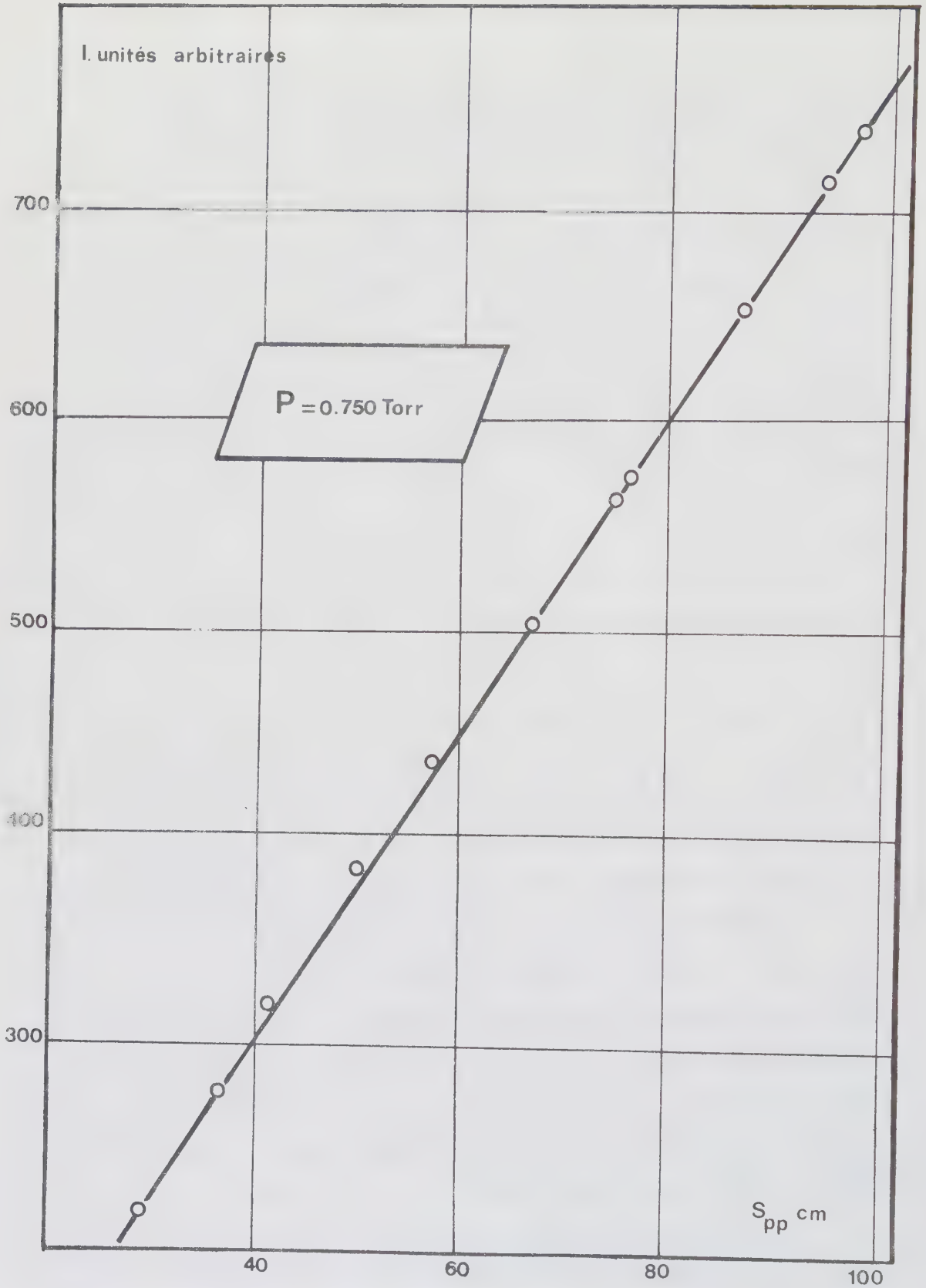


FIG. 41 COURBE DE VARIATION DU PREMIER MOMENT EN FONCTION DE L'AMPLITUDE PIC A PIC

méthode dans l'étude cinétique par R.P.E. des processus de recombinaison des atomes N.

5.3.3.1.3 — Méthode C de déplacement du détecteur.

Cette méthode consiste à déplacer le système de détection, c'est-à-dire l'ensemble de la cavité résonnante et de l'électro-aimant de douze pouces d'entrefer du spectromètre R.P.E. Cependant, dans la pratique, pour éviter des difficultés techniques soulevées par le problème du déplacement de l'électro-aimant, nous avons réalisé et mis au point le dispositif de la figure 42 beaucoup moins onéreux et plus pratique de manipulation.

Dans cette version, nous déplaçons l'ensemble des pompes et appareils de contrôle de la pression, de la cavité de décharge et du tube à écoulement, par rapport à la cavité de mesure R.P.E., par l'intermédiaire de deux chariots D_1 et D_2 rendus solidaires par une barre d'espacement H. La distance qui sépare les deux chariots est réglable. Un repère de position B placé devant une règle graduée donne, à chaque instant, la valeur de la distance cavité de décharge - cavité de détection. Par construction le pas minimum dans le déplacement est de 1 cm. Enfin, pour empêcher toute vibration mécanique susceptible de se propager le long du bâti, la pompe primaire est reliée à la pompe secondaire au moyen d'un tuyau flexible en acier inoxydable de longueur 1 mètre. Cette précaution est nécessaire aussi pour la mesure du champ magnétique continu avec le magnétomètre à résonance protonique.

Mais la mise au point de ce montage est rendue très délicate par le glissement du tube de silice dans la cavité résonnante R.P.E.. Le problème le plus important est d'obtenir une sensibilité constante du système de détection le long du tube à écoulement. Pour satisfaire à cette condition très stricte :

1 - l'homogénéité (épaisseur et pureté) du tube de silice doit être excellente ;

2 - sa flèche doit être la plus faible possible. Dans notre cas, elle est strictement inférieure à 1 mm sur une longueur de 1 mètre pour un tube laboratoire rectifié ;

3 - le centrage du tube de silice (diamètre extérieur 11 mm) par

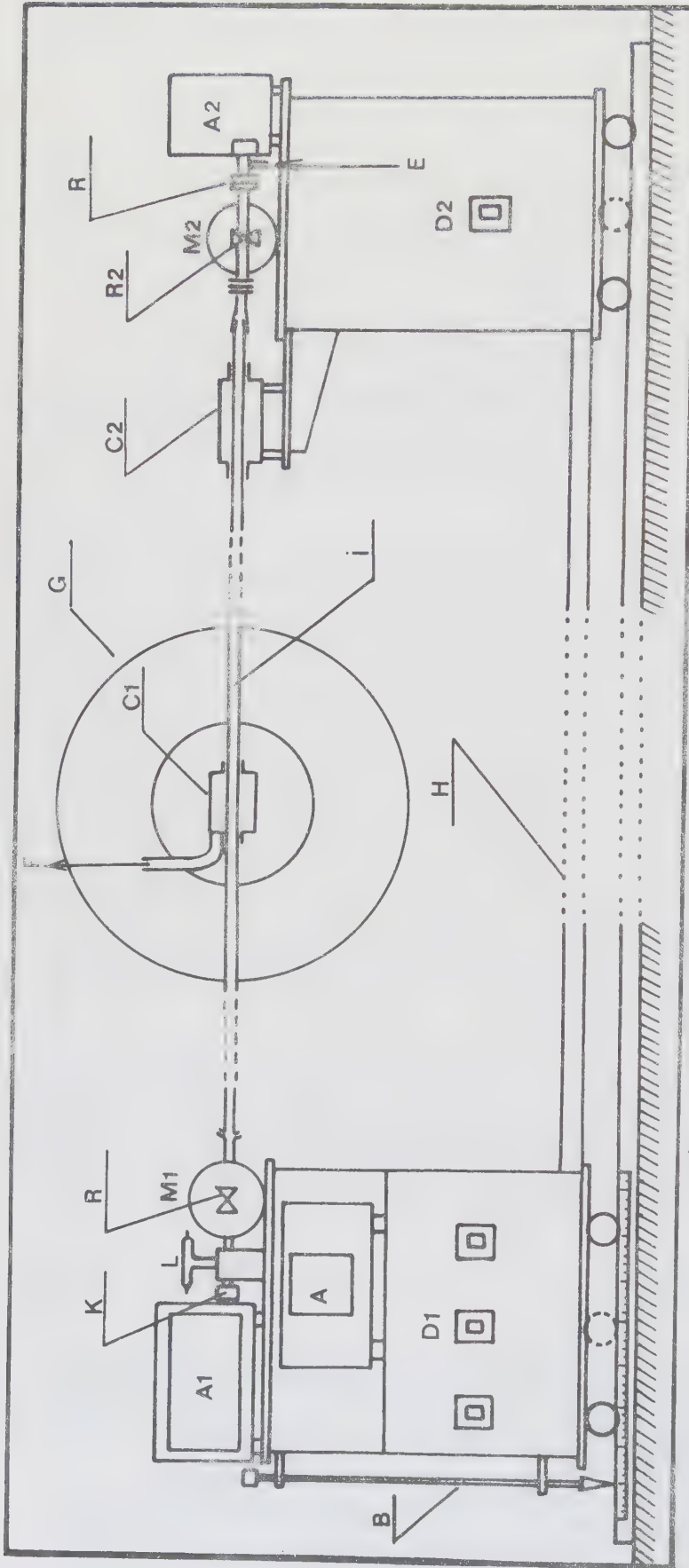


FIG. 42 SYSTEME A TRANSLATION

A1 A2 A3 : Alimentations de jauges
 B : Repère de position
 C1 : Cavité R.P.E.

C2 : Cavité à décharge

D1 D2 : Chariots

E : Arrivée du gaz

F : Spectromètre R.P.E.

R1 R2 : Robinets à vide

G : Electro-aimant

H : Barre d'espacement

I : Tube de silice

M1 M2 : Manomètres à membrane

K : Jauge à ionisation

L : Voyant lumineux

R : Robinet à pointeau

rapport au passage dans la cavité R.P.E. (diamètre 12 mm) et son parallélisme à la direction de translation doivent être bons.

Le contrôle de la sensibilité du système de détection du spectromètre R.P.E., en l'absence d'excitation du gaz, est effectué par l'observation sur l'écran d'un oscillographe cathodique de la profondeur et de la position du pic d'absorption de la cavité résonnante R.P.E. par rapport à la courbe de mode du klystron-émetteur. Après plusieurs tentatives et modifications, nous avons réussi à obtenir une sensibilité constante le long du tube. Ceci se traduit par la disparition de points totalement aberrants observés sur la courbe de décroissance atomique.

L'effet de l'erreur liée à l'existence d'un gradient de pression au niveau du détecteur intervient dans le calcul de la concentration atomique. Cependant, il est moins préjudiciable que dans le cas précédent où l'incertitude se situe au niveau du rendement atomique initial dans la décharge.

Cette troisième méthode bénéficie de tous les avantages de la précédente quant à l'exploitation des résultats expérimentaux.

5.3.3.2 ——— Résultats expérimentaux.

5.3.3.2.1 ——— Equation de recombinaison.

Les figures 43, 44 et 45 illustrent des courbes de décroissance atomique en fonction du temps obtenues avec les trois méthodes A, B et C à des valeurs de pression voisines. Les courbes sont tracées à partir d'un polynôme de degré n calculé sur ordinateur CII 10070 par la méthode des moindres carrés. Nous avons constaté, grâce à des essais préliminaires allant jusqu'au degré 5, qu'un polynôme de degré 3 suffit.

L'équation d'évolution de la concentration atomique N qui décrit l'ensemble des processus de recombinaison du tableau 7 s'écrit sous la forme :

$$(5.34) \quad - \frac{dN}{dt} = (2k_5 M^2 + k_4)N + (k_1 M + k_2)N^2 + k_1' N^3 - \frac{D}{v^2} \frac{d^2 N}{dt^2}$$

$M = [O_2]$ désigne la concentration d'oxygène moléculaire en l'absence de

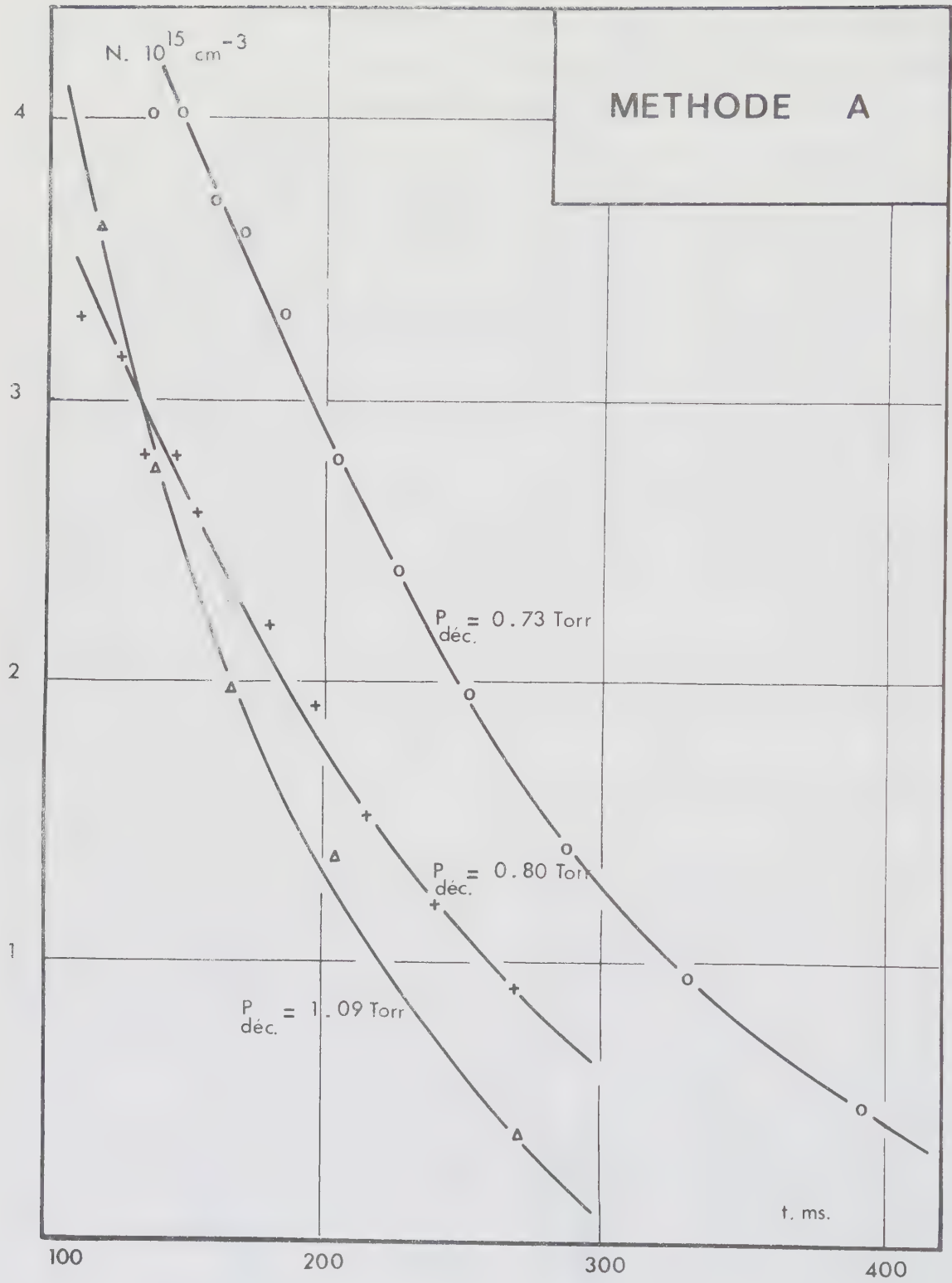


FIG. 43 COURBES DE DECROISSANCE ATOMIQUE

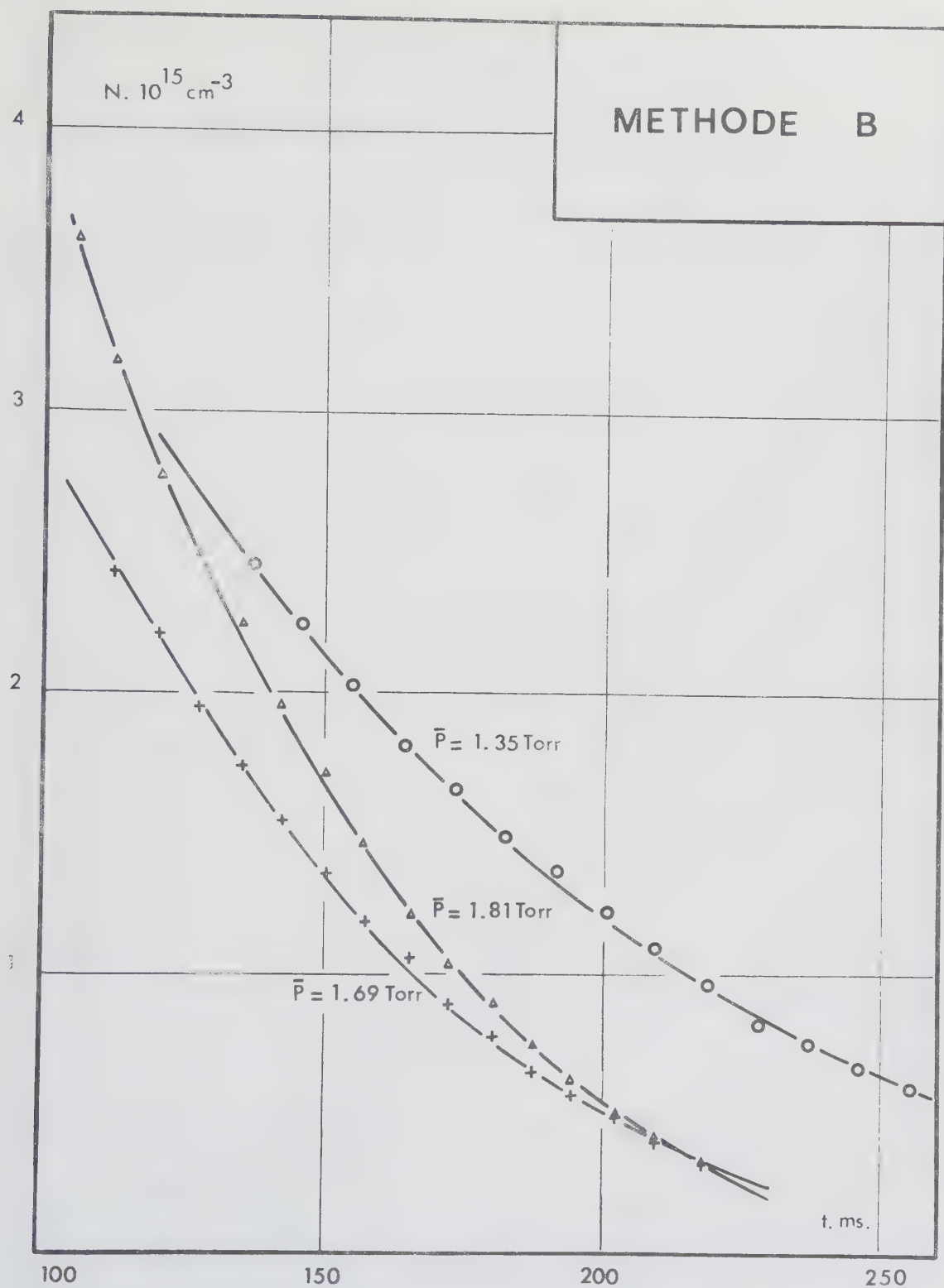


FIG. 44 COURBES DE DECROISSANCE ATOMIQUE

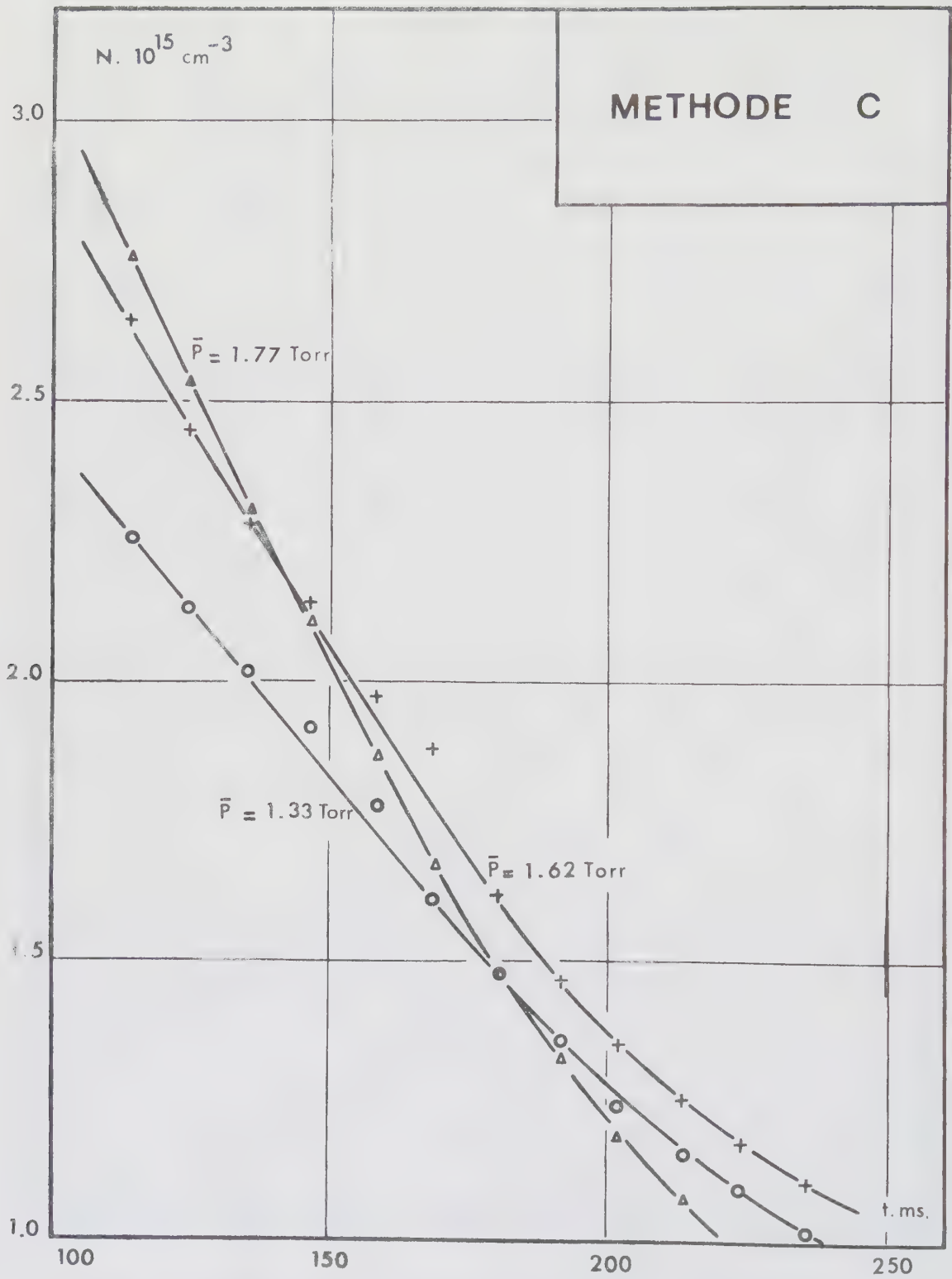


FIG.45 COURBES DE DECROISSANCE ATOMIQUE

décharge. Dans les décharges hyperfréquences sous des pressions voisines du torr, le rendement atomique est habituellement de l'ordre de 10 %. Cette remarque justifie l'hypothèse assimilant la concentration M de troisième corps dans les collisions triples à la concentration moléculaire initiale. Pour la même raison, les mécanismes I et IV de recombinaison ont des contributions négligeables [68]. L'équation d'évolution (5.34) s'écrit alors :

$$(5.35) \quad -\frac{dN}{dt} = (2k_5 M^2 + k_4)N - \frac{D}{v^2} \frac{d^2 N}{dt^2}$$

La solution de cette équation d'évolution obéit aux conditions limites suivantes :

$$\text{pour } t = 0 \quad N = N_0 \quad (\text{condition initiale})$$

$$\text{pour } t = \infty \quad N = N_0 \quad (\text{condition finale})$$

Elle est de la forme :

$$(5.36) \quad N = N_0 e^{-k't}$$

avec :

$$(5.37) \quad k = k' \left(1 + \frac{D}{v^2} k' \right)$$

où k' représente la pente de la courbe expérimentale $g(t) = -\text{Log } N$.

En prenant pour le coefficient de diffusion atomique D la moyenne des valeurs données dans la littérature [39] [71] [72], nous avons calculé les valeurs maximales du terme $\frac{D}{v^2} \cdot k'$ pour chacune de nos expériences. Elles sont voisines de 0,02 et, en tout cas, elles n'excèdent jamais 0,1. Par conséquent, nous pouvons conclure que le terme de diffusion atomique axiale est négligeable étant donnée la précision de nos mesures.

5.3.3.2.2 — Constantes de recombinaison.

Finalement dans nos conditions expérimentales, les deux phénomènes prédominants dans la post-décharge de l'oxygène sont la recombinaison en surface au niveau des parois du tube à écoulement et le mécanisme en volume de l'ozone. Pour calculer les constantes de recombinaison de ces deux processus, deux méthodes peuvent être envisagées : la méthode graphique ou la méthode de résolution d'un système linéaire de n équations, n étant le nombre de processus mis en jeu.

Les résultats que nous avons obtenus par la deuxième méthode ne sont pas très sûrs à cause d'une grande imprécision dans la détermination de la pente δ des courbes de décroissance atomique. Nous avons utilisé deux méthodes de résolution, l'une directe et l'autre avec stabilisation ; dans les deux cas les résultats obtenus ne diffèrent guère. De plus, un calcul d'erreur fait avec les incertitudes relatives suivantes : $\Delta M/M = 4.10^{-2}$; $\Delta N/N = 15.10^{-2}$ et $\Delta \delta/\delta = 15.10^{-2}$ montre que l'erreur relative sur les coefficients k_5 et k_4 est au mieux de 70 %. Par conséquent, nous avons préféré utiliser la méthode graphique pour exploiter nos résultats expérimentaux.

Nous avons tracé les courbes de variation de $-\text{Log } N$, $1/N$ et $1/N^2$ en fonction du temps t pour différentes valeurs de la pression p du gaz. Nous n'avons observé aucune linéarité pour les deux dernières familles de courbes ; par contre, les courbes $g(t) = -\text{Log } N$ sont en grande partie linéaires comme le montrent les figures 46, 47 et 48. La pente de ces courbes donne la valeur de $K = 2k_5 M^2 + k_4$ pour les différentes valeurs de la pression p , c'est-à-dire de la concentration moléculaire M . Les valeurs des coefficients k_5 et k_4 sont ensuite déterminées à partir de la droite de variation de K en fonction de M^2 . La pente de la droite $K = K(M^2)$ est égale à $2k_5$, et k_4 , qui est égal à $K (M = 0)$, est obtenu par extrapolation des valeurs.

Sur la figure 49 sont représentées les droites de variation d , e et f que nous avons obtenues respectivement avec les trois méthodes de mesure décrites ci-dessus. Chaque point correspond à une courbe de décroissance atomique pour une valeur donnée de la pression. Dans le tableau 8 où sont consignées les valeurs de K , pour la méthode A, la pression $P_{\text{déc}}$ est la valeur au niveau de la décharge, tandis que pour les deux autres méthodes B et C, $\bar{P}$ est la pression moyenne dans le tube à écoulement.

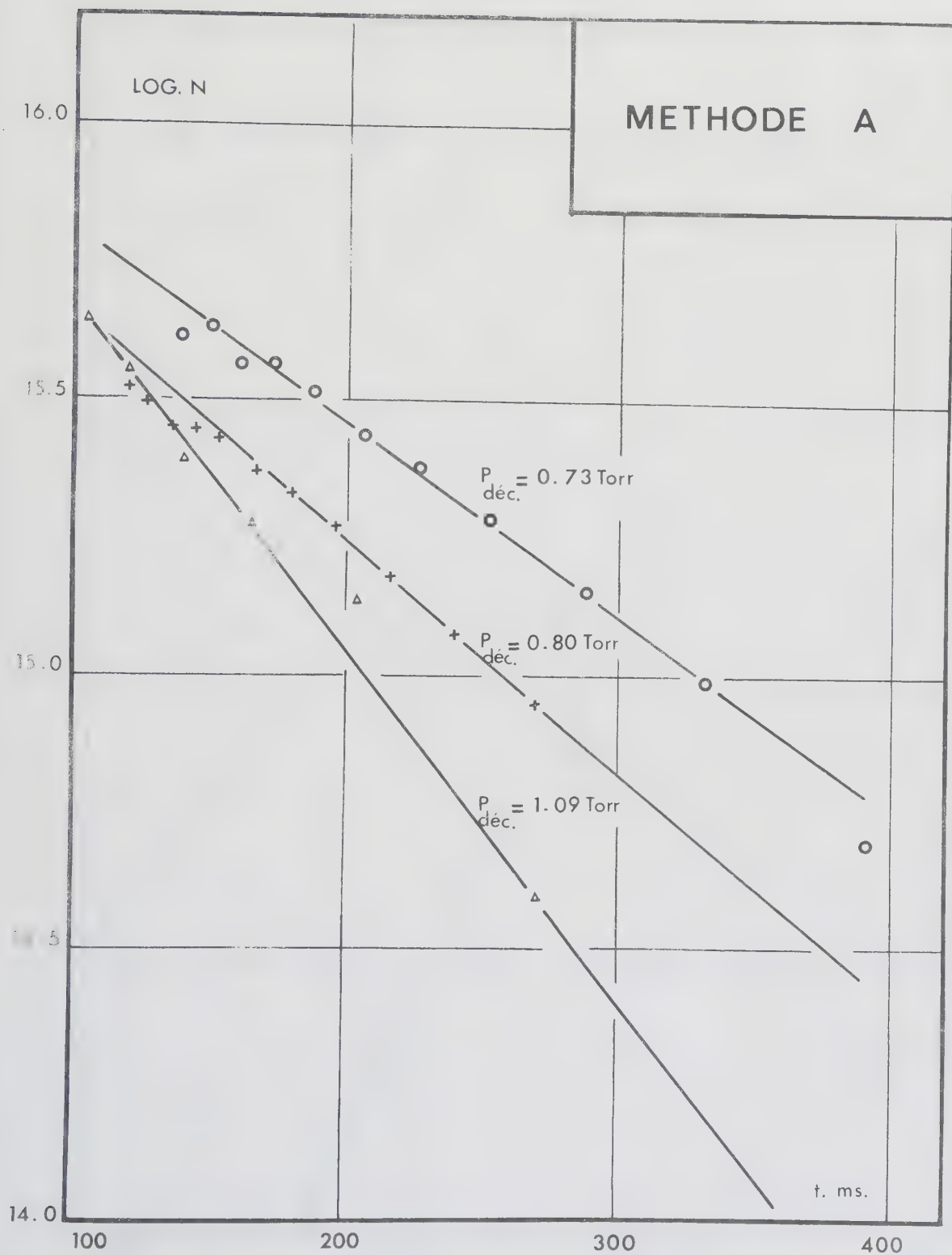


FIG. 46 COURBES DE VARIATION DE LOG. N

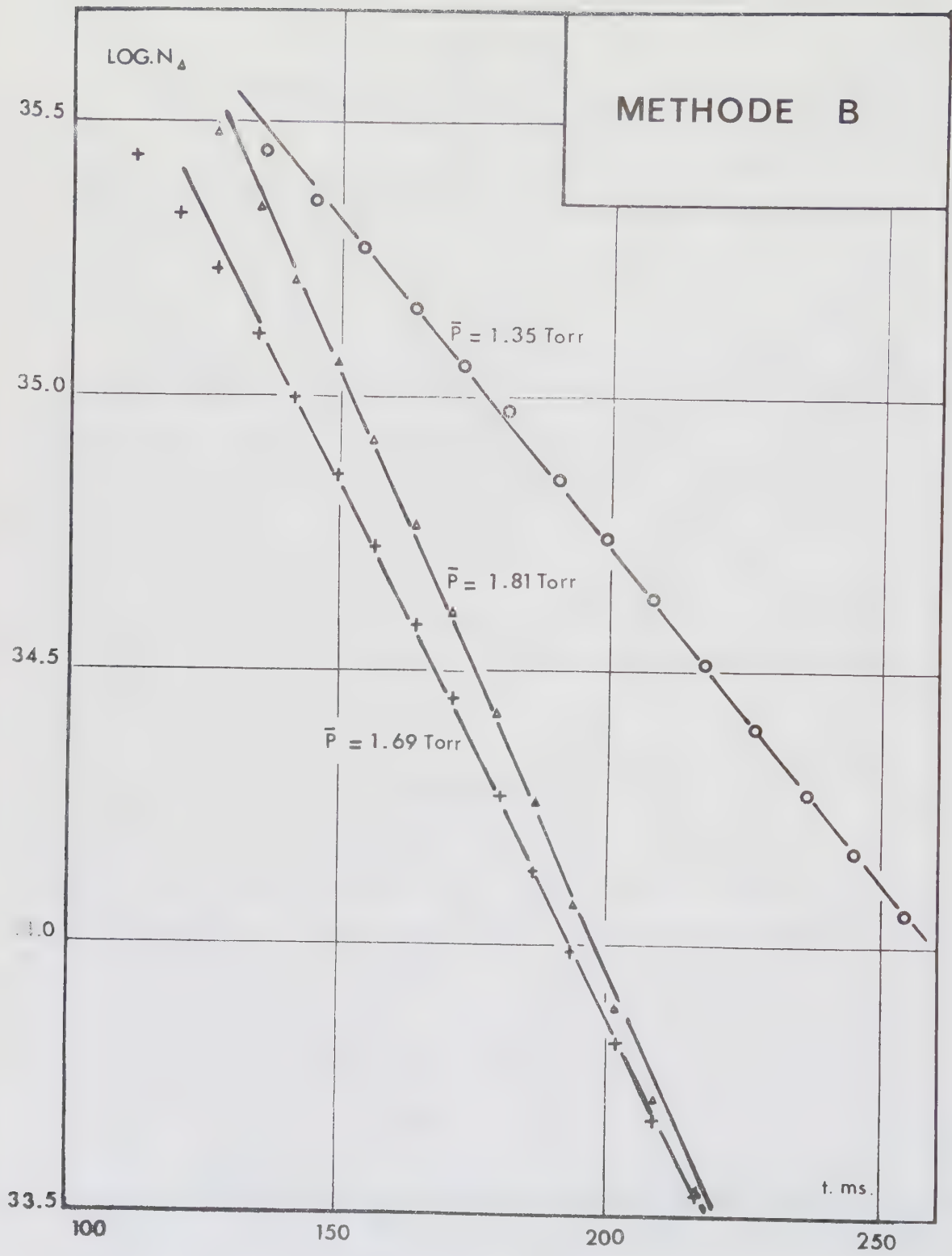


FIG. 47 COURBES DE VARIATION DE LOG. N

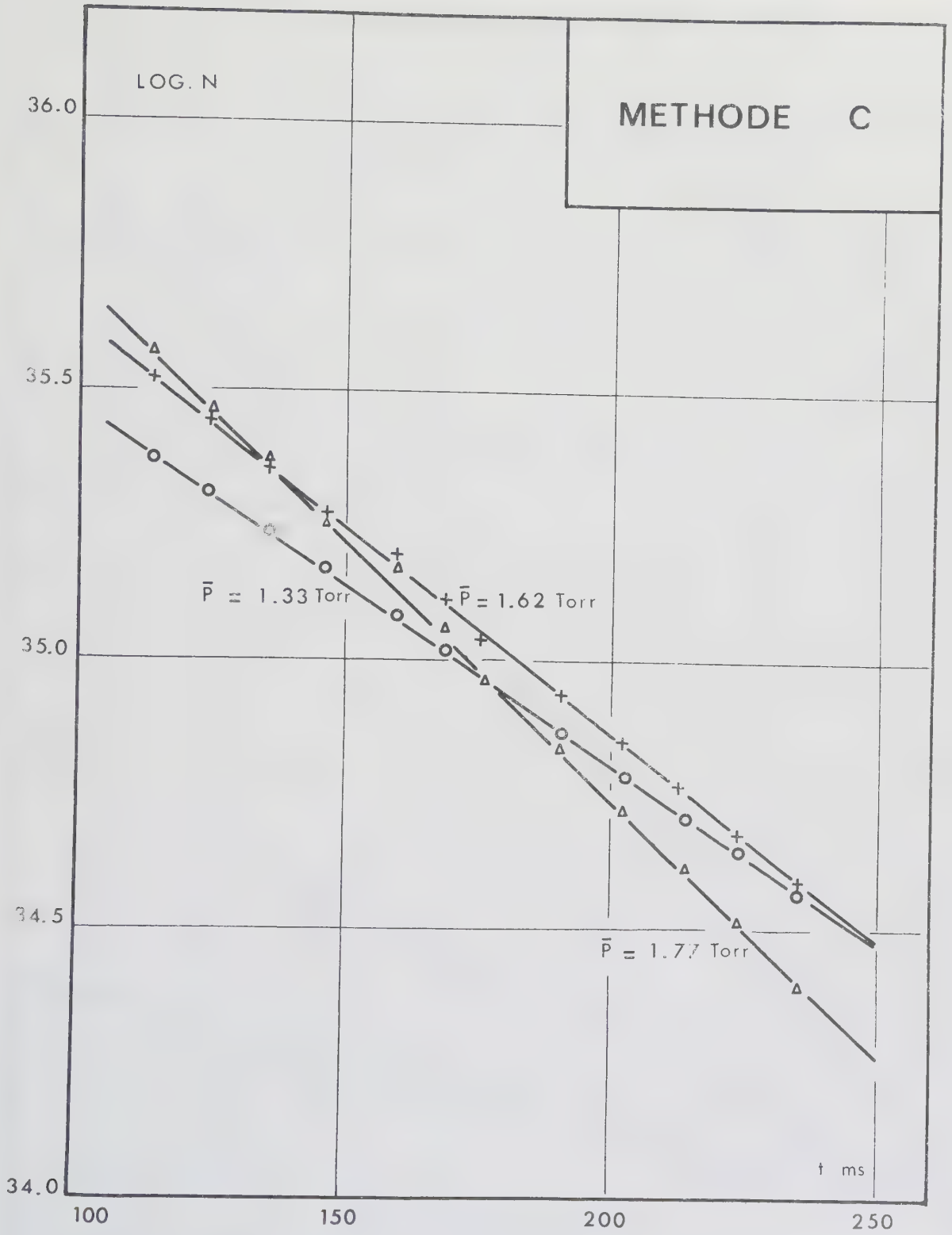


FIG 48 COURBES DE VARIATION DE LOG. N

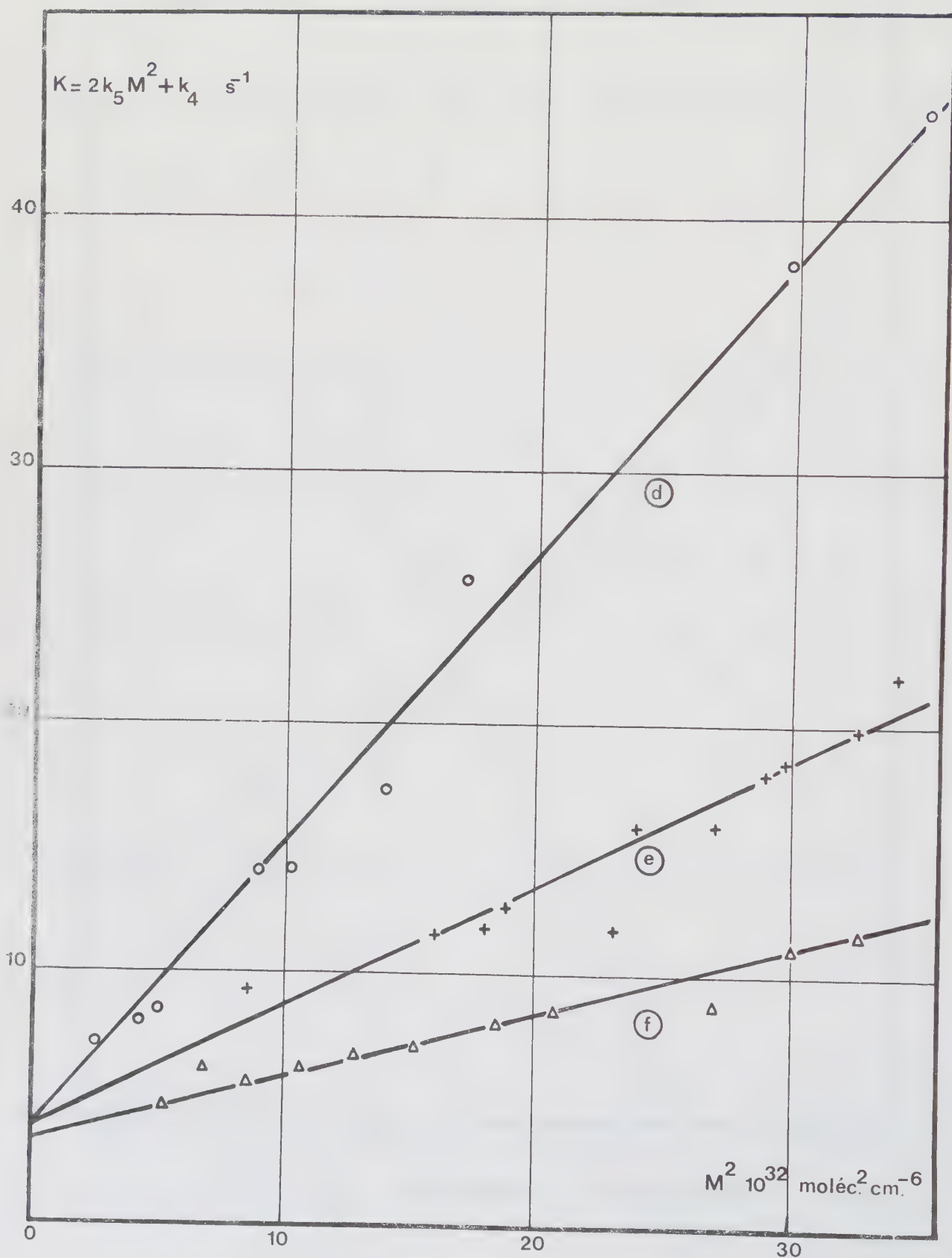


FIG.49 COURBES DE VARIATION DE K EN FONCTION DE M^2

Méthode A			Méthode B			Méthode C		
P déc torr	M^2 10^{32} cm^{-6}	$K \text{ s}^{-1}$	$\bar{P}$ torr	M^2 10^{32} cm^{-6}	$K \text{ s}^{-1}$	$\bar{P}$ torr	M^2 10^{32} cm^{-6}	$K \text{ s}^{-1}$
0,57	2,49	7,20	0,91	8,62	9,25	0,71	5,52	4,80
0,73	4,30	8,00	1,25	16,09	11,50	0,81	6,83	6,16
0,80	5,02	8,40	1,32	18,03	11,73	0,91	8,62	5,84
0,89	9,12	14,00	1,35	18,78	12,65	1,01	10,62	6,40
1,09	10,20	14,00	1,49	23,11	11,80	1,11	12,82	6,80
1,29	13,90	17,20	1,52	23,89	15,87	1,21	15,23	6,92
1,45	17,20	25,60	1,62	27,07	15,87	1,33	18,39	8,04
1,90	29,68	38,00	1,67	29,01	17,94	1,41	20,67	8,64
2,16	35,04	42,00	1,69	29,71	19,43	1,62	27,07	8,80
			1,77	32,55	19,78	1,70	30,03	11,15
			1,81	34,07	21,96	1,77	32,55	11,61

Tableau 8 - Valeurs du coefficient $K = 2k_5 M^2 + k_4$ en fonction de M^2 .

Les valeurs des deux coefficients de recombinaison k_5 et k_4 déduites des trois droites d, e et f sont consignées dans le tableau 9.

Dans les expériences faites avec la méthode A, nous avons utilisé les coefficients k_5 et k_4 pour calculer le coefficient k_1 dans la première partie non linéaire des courbes $g(t) = -\text{Log } N$. Nous avons obtenu une valeur $k_1 = 10^{-32} \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ en résolvant numériquement l'équation d'évolution de la concentration atomique.

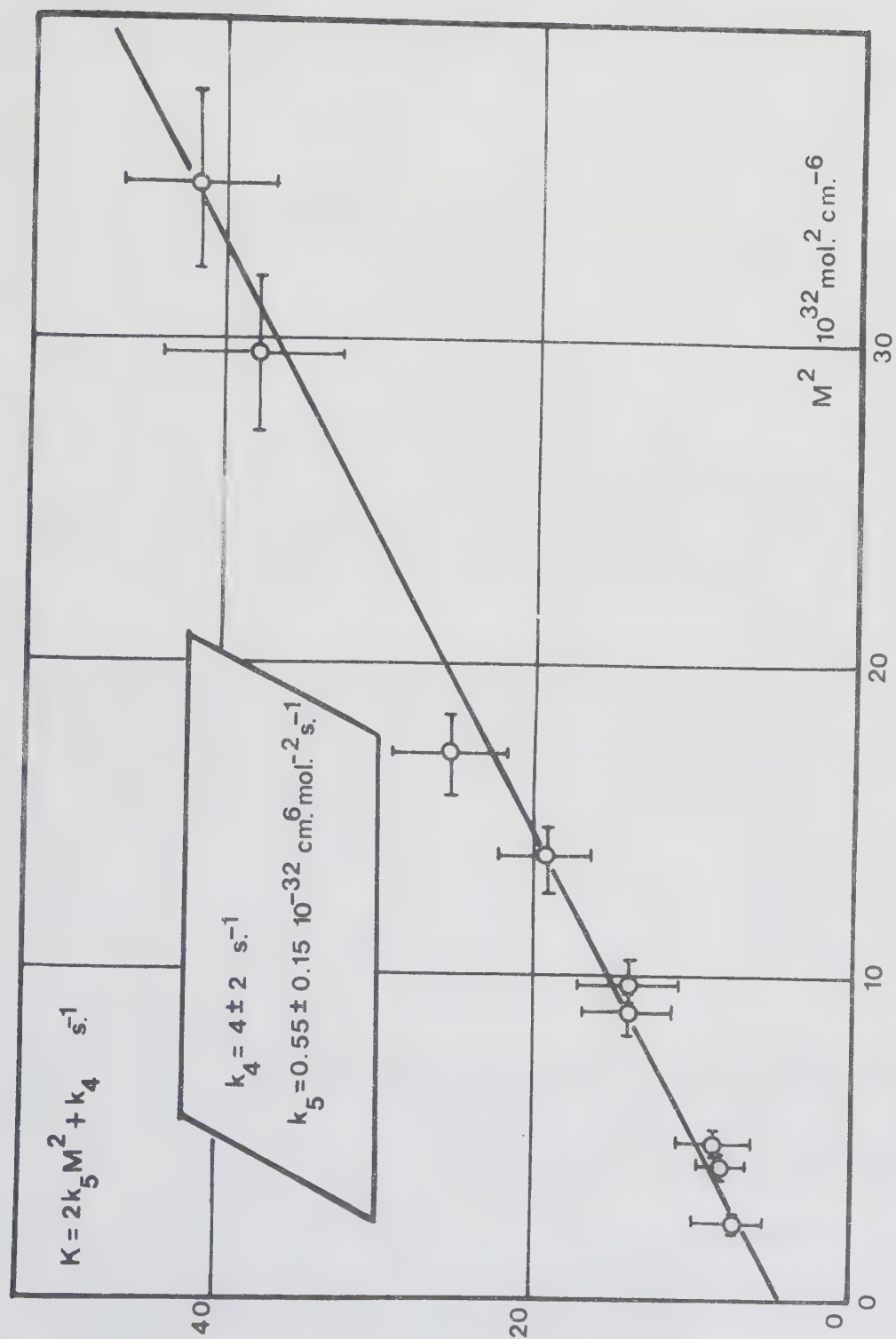
$$(5.38) \quad -\frac{dN}{dt} = (2k_5 M^2 + k_4) N + k_1 M N^2 - \frac{D}{v^2} \cdot \frac{d^2 N}{dt^2}$$

Pour évaluer la précision des calculs, nous avons tracé les barres d'erreur sur les courbes de variation de N , $-\text{Log } N$ et $K = 2k_5 M^2 + k_4$ avec les mêmes incertitudes relatives sur M et N que dans la méthode de résolution d'un système linéaire d'équations défini plus haut ; l'incertitude relative sur le temps t est de $8 \cdot 10^{-2}$. Ainsi d'après la droite de variation de K sur la figure 50, obtenue par la méthode A et tracée par la méthode des moindres carrés, les coefficients k_5 et k_4 sont déterminés respectivement à 30 % et 50 % près. De telles valeurs sont très bonnes compte-tenu des nombreuses sources d'erreur liées à cette méthode. D'ailleurs, d'une façon générale, elles sont de l'ordre de grandeur ou même inférieures à celles obtenues par des méthodes similaires ou différentes. Il faut noter également que la valeur de $15 \cdot 10^{-2}$ que nous avons prise pour l'incertitude relative sur la concentration atomique N est plutôt pessimiste. En effet, un calcul approché du premier moment I nous a permis d'évaluer à moins de 1 % l'erreur due au recouvrement des raies du spectre de l'oxygène atomique, compte-tenu du fait que l'aire d'une raie latérale est inférieure à 6 % de l'aire de la raie centrale.

5.3.3.2.3 — Discussion.

5.3.3.2.3.1 — Comparaison avec d'autres résultats.

L'examen du tableau 9 montre que les valeurs du coefficient de recombinaison en surface k_4 obtenues par les trois méthodes A, B et C sont du même ordre de grandeur. Quant au coefficient k_5 , l'écart entre les valeurs obtenues est plus grand. La valeur élevée obtenue par la méthode A est due, d'une part, aux sources d'erreur liées à l'instabilité des

FIG.50 COURBE DE VARIATION DE K EN FONCTION DE M^2

pressions et des vitesses d'écoulement et à leurs mesures, et, d'autre part, au nombre k trop limité de points sur les courbes de décroissance atomique. Bien qu'elle soit délicate à mettre en oeuvre, la méthode C conduit certainement aux meilleurs résultats puisqu'elle comporte le minimum de sources d'erreur.

Méthode de mesure	A	B	C
$k_4 \text{ s}^{-1}$	4	2,3	3,8
$k_5 \cdot 10^{-33} \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	5,5	2,7	1,2

Tableau 9 - Valeurs des coefficients de recombinaison dans la post-décharge de l'oxygène.

Dans le tableau 10, nous avons consigné les valeurs des trois coefficients de recombinaison k_1 , k_4 et k_5 que nous avons pu trouver dans la littérature. Pour la recombinaison en surface, la comparaison est effectuée avec le coefficient de probabilité γ calculée avec la formule :

$$(5.16) \quad \gamma = \frac{2R}{\bar{c}} \cdot k_4$$

L'accord entre nos résultats et ceux des autres chercheurs utilisant une technique similaire ou différente est très satisfaisant, et met en évidence le rôle important de ce processus de recombinaison dans les post-décharges fonctionnant à des pressions voisines du torr.

Pour le coefficient k_5 , nos valeurs sont en bon accord avec celles de DICKENS [74] et de HARTECK [75] ; elles sont légèrement supérieures à celles des autres chercheurs. Cette différence peut s'expliquer par le fait que ces derniers ne font intervenir dans leurs études qu'un seul phénomène de recombinaison. Par ailleurs, nous trouvons des résultats en excellent accord avec ceux des chercheurs qui ont essayé de tenir

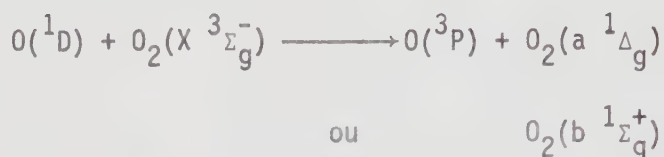
Auteurs	Technique Expérimentale	Nature des parois	$k_1 10^{-32}$ $\text{cm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$	$k_5 10^{-33}$ $\text{cm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$	$k_4 \text{s}^{-1}$	$\epsilon 10^{-4}$
GREAVES, LINNETT [73]	Écoulement, décharge O_2 Jauge de Wredge	Silice				1,6
KRONGELB, STRANDBERG [39]	Écoulement, décharge O_2 R.P.E.	Silice	1,4		2,0	3,2
DICKENS et Coll. [74]	Écoulement, décharge O_2 Sonde thermique	Pyrex		1,28 1,67*	1,9 1,7	1,2 1,1
HARTECK et Coll. [75]	Écoulement, décharge O_2 Post-luminescence			2,70		
HACKER et Coll. [76]	Écoulement, décharge O_2 R.P.E.	Silice		0,28		
MARSHALL [53]	Écoulement, décharge O_2 R.P.E.	Pyrex	0,45		7,9	1,7
BENSON, AXWORTHY [77]	Décomposition thermique de O_3			0,36		
WRAY [78]	Tube à ondes de chocs O_2 Spectroscopie d'absorption			29,5**		
WILLIAMS, MULCAHY [79]	Pyrolyse O_3 Chimiluminescence	Pyrex		0,88	4<8	
KAUFMAN, KELSO [80]	Pyrolyse O_3 Chimiluminescence			0,65		
FRANCIS [48]	Écoulement, décharge O_2 R.P.E.			1,25	1,30	0,30
SLANGER, BLACK [49]	Pyrolyse O_2 Fluorescence de résonance			0,72		
STUHL, NIKI [50]	Photolyse U.V. O_2 Chimiluminescence			0,64		
Nos résultats antérieurs [69] [70]	Écoulement, décharge O_2 R.P.E.	Silice	~ 1	5,5	4	1,4
Nos résultats actuels [68]	Écoulement, décharge O_2 R.P.E.	Silice		2,7 1,2	2,3 3,8	0,8 0,95

Tableau 10 - Valeurs des coefficients de recombinaison dans un plasma d'oxygène à la température ambiante.

* - Valeur obtenue en tenant compte de la diffusion atomique.

** - Valeur calculée par extrapolation des résultats obtenus à 5 000 °K.

compte de plusieurs phénomènes. Le problème qui peut se poser dans notre cas est celui de la présence d'atomes d'oxygène dans des états électroniques excités autres que 3P , que nous ne pouvons pas détecter en R.P.E. Cependant, la présence du premier état électronique excité 1D le plus probable n'a pas pu être mise en évidence par MARSHALL ^[53] ; ce résultat négatif peut être expliqué par une désactivation collisionnelle rapide avec O_2 suivant la réaction :



5.3.3.2.3.2 — Modèles théoriques de calcul.

Dans le domaine de la théorie, les modèles de calcul habituellement proposés pour décrire les processus de recombinaison à trois corps permettent au mieux d'obtenir un ordre de grandeur des constantes liées à ces mécanismes. Plusieurs méthodes ont été développées dont les premières, assez simples, sont élaborées à partir soit du modèle habituel des deux sphères impénétrables et de la théorie cinétique des gaz ^[82] ^[83], soit de la mécanique statistique ^[84].

Dans une étude des processus de recombinaison et de dissociation, KECK ^[85] a développé une méthode de diffusion, plus complète, qui permet de rendre compte de la dépendance de la température et de la nature des particules en collision. Les résultats obtenus avec ce modèle de la théorie de la diffusion, dans le cas des collisions entre des atomes de gaz rares (Ar, Kr, Ne, He) et des molécules de gaz diatomiques (H_2 , D_2 , O_2 , N_2 , F_2 , Br_2 , I_2), ne concordent pas tout à fait avec les résultats expérimentaux. Néanmoins, cette méthode apporte des améliorations sensibles.

BAUER ^[81] a proposé un modèle de calcul de perturbation des états stationnaires dans l'étude des collisions triples entre des atomes d'oxygène et des molécules d'oxygène. Le processus de recombinaison a lieu dans les états vibrationnels élevés des niveaux électroniques. L'accord entre les résultats obtenus avec cette méthode et les valeurs expérimentales n'est pas satisfaisant. La méthode nécessite des calculs laborieux et la dépendance de la température est incorrecte.

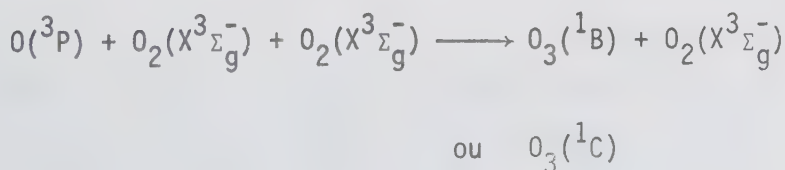
Dans le tableau 11 nous avons consigné les expressions du coefficient de recombinaison à trois corps $k_{\text{rec.}}$, relatives à quatre modèles de calcul, pour une collision du type :



L'astérisque indique que la molécule formée AB et le troisième corps C se trouvent généralement dans un état interne excité.

Dans le modèle classique de la théorie cinétique des gaz, l'expression du coefficient de recombinaison $k_{\text{rec.}}$ est établie à partir des considérations de dimensions. Dans les modèles de Bodenstein et de Tolman, la réaction à trois corps ($A + B + C$) est décomposée en deux réactions binaires ($A + B$) et ($B + C$). Il s'ensuit que les expressions de la section efficace σ et de la vitesse v sont celles données par la théorie cinétique des gaz pour des collisions binaires. Bodenstein introduit la notion de temps de collision $t = \frac{r_{BC}}{\bar{v}}$ où r_{BC} est la distance entre les deux particules B et C et $\bar{v}$ la vitesse moyenne. Cette définition du temps de collision t n'est pas entièrement satisfaisante car, d'une part, elle ne tient pas compte de l'existence des forces répulsives entre les particules en collision, et d'autre part, au voisinage de la région $r \approx r_{BC}$ les variations de vitesse peuvent être importantes. Pour remédier à cet inconvénient, Tolman remplace dans l'expression t la distance r_{BC} par une certaine distance d'approche δ beaucoup plus faible. Néanmoins, le problème n'est pas résolu pour autant parce que la détermination de δ n'est pas aisée.

Nous avons calculé, à partir des expressions du tableau 11, la valeur du coefficient de recombinaison k_5 de la réaction suivante :



Modèle classique	Modèle de Bodenstein	Modèle de Tolman	Modèle de Bauer
$k_{\text{rec.}} = \sigma v$ $\sigma = \frac{8\pi^2 r^5}{15}$ $v = \frac{15}{8} \left[\frac{kT}{2\pi\mu_{A,B,C}} \right]^{1/2}$ $r = (\rho_{AB} \rho_{BC} \rho_{CA})^{1/3}$ $\rho_{ij} = (r_i + r_j) \left[\frac{\mu_{A,B}}{\mu_{AB,C}} \right]^{1/4}$ $\mu_{A,B,C} = \left[\frac{m_A m_B m_C}{m_A + m_B + m_C} \right]^{1/2}$ Les grandeurs σ, v, r, μ sont relatives à des collisions triples	$k_{\text{rec.}} = \sigma_{AB} \sigma_{BC} (r_B + r_C) v_{AB}$ $\sigma_{ij} = \pi (r_i + r_j)^2$ $v_{ij} = \left[\frac{8kT}{\pi\mu_{i,j}} \right]^{1/2}$ $\mu_{i,j} = \frac{m_i m_j}{m_i + m_j}$ Les grandeurs σ, v, μ sont relatives à des collisions binaires	$k_{\text{rec.}} = 4\sigma_{AB} \sigma_{BC} \delta (v_{AB} + v_{BC})$ $\sigma_{ij} = \pi (r_i + r_j)^2$ $v_{ij} = \left[\frac{8kT}{\pi\mu_{i,j}} \right]^{1/2}$ $\delta = \frac{1}{2} \bar{v}_{BC} t$ $\mu_{i,j} = \frac{m_i m_j}{m_i + m_j}$ Les grandeurs σ, v, μ sont relatives à des collisions binaires	$k_{\text{rec.}} = A^* A \int_0^\infty \int_0^\infty \Gamma \frac{\hbar k_b}{\mu_{AB,C}} \cdot \sigma(k_f, \epsilon_f) g_1(\epsilon_f) d\epsilon_f g_2(k_f) dk_f$ $A^* = 4 \left[\frac{\hbar^2}{2\pi\mu_{AB,C} kT} \right]^{3/2} A = \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}}$ $\Gamma = \frac{G_{AB}}{G_A \cdot G_B} (1 + \delta_1)^{-1} \cdot \frac{4\pi^2 \rho_0^2(n) k_b}{p_f k_f}$ k_b, ϵ_b : nombre d'onde et énergie dans l'état lié b. k_f, ϵ_f : nombre d'onde et énergie dans l'état libre f. G_i : poids statistique de l'état électronique de la particule i. $\delta_1 = \begin{cases} 1 & \text{si } A = B \\ 0 & \text{si } A \neq B \end{cases}$ $\rho_0(n)$: distance internucléaire à l'équilibre de la molécule formée AB dans l'état n. g : fonction de distribution.

Tableau 11 - Expressions du coefficient de recombinaison à trois corps k_{rec} pour quatre modèles théoriques.

Avec le modèle de Tolman, nous avons pris pour la distance d'approche δ la valeur de 10^{-11} cm donnée par LEWIS et Von ELBE [86]. Pour effectuer les calculs numériques avec le modèle de Bauer, nous faisons les hypothèses suivantes :

- 1 - Les distributions $g_1(\epsilon_f)$ et $g_2(k_f)$ sont des distributions de Maxwell et de Maxwell-Boltzmann.
- 2 - Les états lié et libre dans le niveau électronique excité 1B ou 1C de la molécule d'ozone sont très voisins : $k_b \approx k_f$.
- 3 - La section efficace de collision σ est égale à πR^2 où R est la distance moyenne du potentiel intermoléculaire.

Le coefficient de recombinaison k_5 est égal à :

$$(5.39) \quad k_5 = A^* A_\sigma \int_0^\infty \int_0^\infty \Gamma \frac{\hbar k_b}{\mu_{AB,C}} (\epsilon_f)^{1/2} \exp\left(-\frac{\epsilon_f}{kT}\right) d\epsilon_f \cdot k_f^2 \exp\left(-\frac{\hbar^2 k_f^2}{2\mu_{AB,C} kT}\right) dk_f$$

Après deux intégrations successives sur ϵ_f et k_f , nous obtenons :

$$(5.40) \quad k_5 = \frac{144 \pi \hbar \rho_0^2 \sigma}{(\mu_{AB,C} \mu_{A,B})^{1/2}}$$

En prenant pour la molécule d'ozone une structure triangulaire [87], la section efficace de collision σ est égale à :

$$\sigma = \pi (r_{O_3} + r_{O_2})^2 \approx \pi (3r_0 + r_{O_2})^2$$

Nous avons pris pour la distance internucléaire à l'équilibre ρ_0 la valeur de 1,28 Å dans l'état fondamental donnée par HERZBERG [88], n'ayant pas trouvé dans la littérature de valeurs relatives aux états électroniques excités.

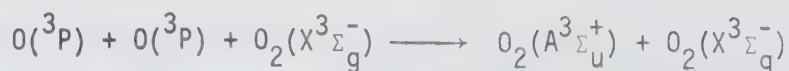
Nous avons consigné dans le tableau 12 les valeurs de k_5 obtenues

avec les quatre modèles. La méthode de Tolman donne une valeur d'environ 10^2 fois plus faible que la valeur expérimentale ; par contre, pour les autres méthodes la concordance entre la théorie et l'expérience est relativement bonne. La valeur extrêmement faible de k_5 calculée avec le modèle de Tolman est liée à celle de la distance d'approche δ donnée par LEWIS et Von ELBE [86] ; or il est clair que cette dernière est loin de la réalité physique puisqu'elle ne tient pratiquement pas compte de la présence des nuages électroniques des particules en collision. Par contre, en prenant pour δ une valeur égale à $3 \cdot 10^{-2} r_{BC}$, nous obtiendrions une valeur de $1,5 \cdot 10^{-33} \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ beaucoup plus plausible.

Méthode de calcul Coefficient de recombinaison	Modèle classique	Modèle de Bodenstein	Modèle de Tolman	Modèle de Bauer
$k_5 \cdot 10^{-33} \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	1,8	6,9	0,015	7,7

Tableau 12 - Valeurs calculées du coefficient de recombinaison k_5 .

Enfin, la valeur du coefficient k_1 que nous avons déterminée est en bon accord avec celles de KRONGELB [39] et de MARSHALL [53]. En supposant que le processus de recombinaison a lieu dans les états vibrationnels très excités ($v = 9,10$) du niveau $A^3\Sigma_u^+$ de l'oxygène moléculaire, BAUER [81] trouve une valeur comprise entre 1×10^{-33} et $10 \times 10^{-33} \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, pour des températures comprises entre 300 et 3 000 °K. La recombinaison des atomes se fait suivant la réaction :



Avec le modèle statistique simple dont nous venons de parler, le

coefficient k_1 est égal à $6 \cdot 10^{-33}$ et $8 \cdot 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{ mol.}^{-2} \text{ s}^{-1}$ respectivement dans les deux niveaux vibrationnels $v = 9$ et $v = 10$ de l'état électronique excité $A^3\Sigma_u^+$ de la molécule d'oxygène.

Nous pouvons conclure que, dans l'ensemble, l'accord entre nos résultats et ceux obtenus par d'autres chercheurs utilisant des techniques d'investigation similaires ou différentes est satisfaisant. Sur le plan de la théorie, comme nous l'avons souligné, les modèles existants sont encore insuffisants, et ils ne permettent que la détermination d'un ordre de grandeur des coefficients liés aux différents mécanismes de recombinaison des atomes.

VI - Conclusion

Les travaux que nous avons effectués nous ont permis d'apporter une amélioration très sensible dans la mesure par R.P.E. des concentrations d'espèces paramagnétiques dans la phase gazeuse. Nous avons montré qu'avec l'inclusion d'un terme de correction théorique dans le calcul du premier moment du signal d'absorption, il est possible de déterminer le rapport des intensités intégrées de deux raies de l'oxygène moléculaire avec une erreur relative de 4.10^{-2} au lieu de 8.10^{-2} dans les travaux de WESTENBERG et de HAAS [40]. Ces derniers n'ont pas introduit le facteur de correction théorique dans leurs calculs. Par rapport à la méthode dite de forme de raie, le gain en précision est considérable. Il en résulte que les concentrations atomiques peuvent être mesurées avec une erreur relative de 12.10^{-2} , ce qui permet d'obtenir des valeurs plus précises des constantes de recombinaison.

L'analyse théorique de l'équation de recombinaison atomique dans la post-décharge de l'oxygène permet de connaître l'évolution des profils de densité atomique axiaux et radiaux en fonction de différents paramètres expérimentaux tels que la pression du gaz, le taux de dissociation initiale, la géométrie de l'enceinte de réaction. Elle permet de justifier le choix des hypothèses faites dans la description des phénomènes observés. La résolution numérique des équations d'évolution pour des processus du premier et du second ordre a été faite à l'aide d'une méthode implicite aux différences finies.

L'étude expérimentale effectuée dans le domaine des pressions de l'ordre du Torr avec trois méthodes différentes nous a permis d'obtenir les coefficients de recombinaison en volume à trois corps k_1 et k_5 , et en surface k_4 . Elle a permis de mettre en évidence l'importance des contributions de la recombinaison en surface au niveau des parois du tube à écoulement et du mécanisme en volume de l'ozone à la disparition des atomes.

Nous avons évalué le coefficient k_5 en utilisant quatre modèles théoriques de calcul. Dans l'ensemble, nos résultats concordent avec ceux obtenus par d'autres chercheurs qui utilisent des techniques identiques ou différentes.

Dans l'avenir plusieurs voies de recherche peuvent être envisagées. L'une d'elles est l'étude des phénomènes de dissociation dans les plasmas sous faible pression. Pour des processus donnés de recombinaison, la mesure de la concentration atomique en un point dans la post-excitation permet de déterminer le taux de dissociation moléculaire Δ . Il est alors intéressant d'examiner les variations du taux de dissociation en fonction de paramètres tels que la pression du gaz, l'énergie fournie au plasma ou encore mieux la densité électronique. Nous avons déjà obtenu quelques résultats en fonction des deux premiers paramètres cités [89]. Dans le dernier cas, on peut imaginer de coupler le spectromètre R.P.E. avec un dispositif de détection et de mesure de la densité électronique (sonde électrique ou cavité hyperfréquence). A cet effet, on peut se référer à l'article récent de FRANCIS [90] qui a décrit une cavité hyperfréquence qui assure simultanément les deux fonctions d'excitation du plasma (sur un mode) et de mesure de la densité électronique (sur un autre mode).

Un autre domaine d'investigation possible est l'étude de l'efficacité de la recombinaison du troisième corps dans les collisions triples. On peut envisager de déterminer l'influence de la nature du troisième corps et de la température. De plus, les modèles théoriques proposés jusqu'à présent ne permettant pas de comprendre totalement ces mécanismes, il est nécessaire d'imaginer des nouvelles méthodes à partir de celles qui existent déjà et qui sont les mieux élaborées. Par ailleurs, il subsiste toujours une controverse sur les valeurs des constantes de réaction des atomes d'oxygène avec CO , N_2 , CO_2 et même O_2 . Ces réactions jouent un rôle essentiel dans les problèmes de la haute atmosphère et dans la pollution de l'environnement par les gaz de combustion.

VII - Bibliographie

- |1| F.K. Mac TAGGART "Plasma Chemistry in Electrical Discharges"
Elsevier Publ. Co. New-York, 1967.
- |2| A. CARRINGTON Proc. Roy. Soc., 1968, A 302, 291.
- |3| A.R. HOCHSTIM "Kinetic Processes in Gases and Plasmas",
Acad. Press. New-York, 1969.
- |4| F. KAUFMAN Adv. in Chem., 1969, 80, 29.
- |5| M. VENUGOPALAN "Reactions under Plasma Conditions",
Wiley Intersci., New-York, 1971, vol. 2.
- |6| E.B. RAWSON, K. BERINGER Phys. Rev., 1952, 88, 677.
- |7| F. LE GOFF Thèse 3ème cycle, Rennes, 1962.
- |8| F. LE GOFF J. Chim. Phys., 1968, 65, 883.
- |9| F. LE GOFF, B. VUILLERMOZ J. Chim. Phys. 1969, 66, 43.
- |10| F. LE GOFF Thèse d'Etat, Rennes, 1971.
- |11| M. VACHER, Y. LORTIE Réun. Internat. Spectrosc. Moléc., Paris,
1953, p. 231.
- |12| M. VACHER, Y. LORTIE C.R. Acad. Sci. 1953, 236, 1759.
- |13| D.J.E. INGRAM "Free Radicals as Studied by E.S.R.",
Butt. Sci. Publ. London, 1958.
- |14| A. CARRINGTON, A.D. Mac LACHLAN "Introduction to Magnetic Resonance"
Harper Internat. Edit. New-York, 1967.
- |15| C. P. POOLE Jr. "Electron Spin Resonance. A comprehensive
Treatise on Experimental Techniques",
Intersci. Publ. New-York, 1967.
- |16| E.R. ANDREW "Nuclear Magnetic Resonance", Cambridge
University Press., 1955.
- |17| M. EYRING, J. WALTER, O. KIMBALL "Quantum Chemistry", Wiley & Sons, London
1961.

- |18| N. BLOEMBERGEN, E.M. PURCELL, R.V. POUND
Phys. Rev., 1948, 73, 679.
- |19| M. TINKHAM, M.W.P. STRANDBERG
Phys. Rev., 1955, 97, 951.
- |20| K. HALBACH
Phys. Rev., 1960, 119, 1230.
- |21| J.E. BENNETT, D.R. BLACKMORE
Proc. Roy. Soc., 1968, A 305, 553.
- |22| G. FEHER
Bell. Syst. Techn. J., 1957, 36, 449.
- |23| C.J. ULTEE
J. Phys. Chem., 1960, 64, 1873.
- |24| A.M. BASS, H.P. BROIDA "Formation and Trapping of Free Radicals"
Acad. Press. New-York, 1960.
- |25| A. KRASZEWSKI "Microwave gas Discharge Devices"
Iliffe Books L.T.D., London, 1967.
- |26| F.C. FEHSENFELD, K.M. EVENSON, H.P. BROIDA
Rev. Sci. Instrum. 1965, 36, 294.
- |27| M. PEYRON
J. Chim. Phys. Chim. Biolog., 1962, 59, 1.
- |28| C. DUPRET, B. VIDAL, P. GOUDMAND
Rev. Phys. Appl. 1970, 5, 23.
- |29| B. VIDAL, C. DUPRET, P. GOUDMAND
J. Chim. Phys., 1971, 68, 1213.
- |30| P. RICHERT
D.E.S. Rennes, 1967.
- |31| J. ZANCHETTA, A. MARCHAND, A. PACAULT
"Vth International Symposium on Free Radicals", Uppsala, 1961, 76, 1.
- |32| H. TCHEN
Thèse 3ème cycle, Rennes, 1965.
- |33| H. TCHEN, A. MARCHAND
Bull. Soc. Sci. Bretagne, 1967, 42, 53.
- |34| J.Y. HERRY, A. MARCHAND, Mlle M.N. RAPHALEN, H. TCHEN
GAMS 1970, n° 1, 60.
- |35| L.S. SINGER, W.H. SMITH, G. WAGONER
Rev. Sci. Instrum., 1961, 32, 213.
- |36| G. VON FOESTER
Z. Naturforsch, 1960, 15 A, 1079.
- |37| A. YARIV, J.P. GORDON
Rev. Sci. Instrum., 1961, 32, 462.
- |38| V.R. BURGESS
J. Phys. Radium, 1958, 19, 845.
- |39| S. KRONGELB, M.W.P. STRANDBERG
J. Chem. Phys., 1959, 31, 1196.

- |40| A.A. WESTENBERG, N. DE HAAS
J. Chem. Phys., 1964, 40, 3087.
- |41| K.M. EVENSON, D.S. BURCH J. Chem. Phys., 1966, 45, 2450.
- |42| G. FILIPOVICH, T.M. SANDERS Jr.,
Rev. Sci. Instrum., 1959, 30, 293.
- |43| A.A. WESTENBERG, N. DE HAAS
J. Chem. Phys., 1965, 43, 1550.
- |44| M. TINKHAM, M.W.P. STRANDBERG
Phys. Rev., 1955, 97, 937.
- |45| H. WAHLQUIST J. Chem. Phys., 1961, 35, 1708.
- |46| F.S. LARKIN Canad. J. Chem., 1968, 46, 1005.
- |47| A.A. WESTENBERG "Symposium International sur les Radicaux Libres", Lyon, sept. 1971.
- |48| P.D. FRANCIS J. Phys. D., 1969, 2, 1717.
- |49| T.G. SLANGER, G. BLACK J. Chem. Phys., 1970, 53, 3717.
- |50| F. STUHL, H. NIKI J. Chem. Phys., 1971, 55, 3943.
- |51| H. CABANNES "Cours de Mécanique Générale",
Dunod, Paris, 1962.
- |52| M. COANTIC Publi. Sci. Techn. Minist. Air, n° 113, 1962.
- |53| T.C. MARSHALL Phys. Fluids, 1962, 5, 743.
- |54| E.H. KENNARD "Kinetic Theory of Gases",
Mac Graw Hill, New-York 1938.
- |55| E.E. FERGUSON, F.C. FEHSENFELD, A.L. SCHMELTEKOPF
Adv. Atom. Molec. Phys., 1969, 5, 1.
- |56| R.C. BOLDEN, R.S. HEMSWORTH, M.J. SHAW, N.D. TWIDDY
J. Phys. B 1970, 3, 45.
- |57| E. BAUER, M. SALKOFF J. Chem. Phys., 1960, 33, 1202.
- |58| J.K. HERRON, H.I. SCHIFF Canad. J. Chem., 1958, 36, 1159.
- |59| I.S. BEREZIN, N.P. ZHIDKOV
"Computing Methods" Pergamon Press Londres,
1965, vol. 2, 526.
- |60| R.W.P. Mac WHIRTER "Plasma Diagnostic Techniques", Acad. Press
New-York, 1965.
- |61| H.R. GRIEM "Plasma Spectroscopy" Mac Graw-Hill,
New-York, 1964.

- [62] W.L. WIESE "Plasma Diagnostic Techniques",
Acad. Press, New-York, 1965.
- [63] I. LANGMUIR Phys. Rev., 1929, 33, 954 et 34, 876.
- [64] E.O. JOHNSON, L. MALTER Phys. Rev., 1950, 80, 58.
- [65] F.F. CHEN "Plasma Diagnostic Techniques",
Acad. Press. New-York, 1965.
- [66] J. BURGER Thèse de 3ème cycle, Rennes, 1968.
- [67] M. DAVID Thèse de 3ème cycle, Rennes, 1969.
- [68] H. TCHEN Rev. Phys. Appl., 1972.
- [69] M.N. RAPHALEN Thèse de 3ème cycle, Rennes, 1970.
- [70] M.N. RAPHALEN, H. TCHEN C.R. Acad. Sci., 1970, 271 B, 21.
- [71] F. KAUFMAN Progr. React. Kinet., 1961, 1, 1.
- [72] L. ANDRUSOV Z. Electrochem., 1950, 54, 566.
- [73] J.C. GREAVES, J.W. LINNETT
Trans. Farad. Soc., 1959, 55, 1338.
- [74] P.G. DICKENS, R.D. GOULD, J.W. LINNETT, A. RICHMOND
Nature, 1960, 187.
- [75] P. HARTECK, R.R. REEVES, G. MANELLA
T.R. Afsor 57.50, n° AD 136.421, 1960.
- [76] D.S. HACKER, S. MARSHALL, M. STEINBERG
"VIIIth International Symposium on
Combustion", 1960.
- [77] S.W. BENSON, A.E. AXWORTHY
J. Chem. Phys., 1965, 42, 2614.
- [78] K.L. WRAY "Xth International Symposium on Combustion",
1965, 523.
- [79] D.J. WILLIAMS, M.F.R. MULCAHY
Austral. J. Chem., 1966, 19, 2163.
- [80] F. KAUFMAN, J.R. KELSO J. Chem. Phys., 1967, 46, 4541.
- [81] E. BAUER J. Chem. Phys., 1960, 33, 1202.
- [82] R.G. TOLMAN "Statistical Mechanics with Applications to
Physics and Chemistry"
Chem. Catal. Co N-Y, 1927, 245.
- [83] D.L. BUNKER J. Chem. Phys., 1960, 32, 1001.

- |⁸⁴| E. WIGNER J. Chem. Phys., 1937, 5, 720.
- |⁸⁵| J.C. KECK J. Chem. Phys., 1965, 43, 2 284.
- |⁸⁶| B. LEWIS, G. Von ELBE "Combustion, Flames and Explosions of Gases"
Acad. Press, New-York, 1961, page 8.
- |⁸⁷| P. PASCAL "Traité de Chimie Minérale",
Edit. Masson, Paris, 1960, tome XIII, 263.
- |⁸⁸| G. HERZBERG "Electronic Spectra of Polyatomic Molecules",
D. Van Nostrand Co, New-York, 1966, 604.
- |⁸⁹| H. TCHEN, S. BEDIEE C.R. Acad. Sci., 1973, 276 B, 519.
- |⁹⁰| P.D. FRANCIS J. Phys. D., 1972, 5, 235.

Appendice I : Résolution de l'Equation de Recombinaison du Premier Ordre

```

DIMENSION RO(0:20,0:800),U(0:20)
DIMENSION A(31),B(31),C(31),P(31),Q(0:31),UU(0:31),D(31,1)
DOUBLE PRECISION A,B,C,P,Q,UU
10 READ (105,1) N,M
1  FORMAT (214)
   IF(N,EQ,0) GO TO 2000
   READ (105,2) PE,ALPHA
2  FORMAT (2(F8.3))
   N1=N+1
   N2=N-1
   OUTPUT ALPH#
   OUTPUT PE
   AH=1./N
   AK=2./M
   AL=2.*ALPHA/AH**2
   DO 905 I=0,N
905  U(I)=I*AH
   DO 50 I=0,N
50  RO(I,0)=1.
   DO 61 I=2,N2
   I1=I-1
   ALP=ALPHA/(2.*AH*U(I1))
   A(I)=ALP-AL/2.
   C(I)=-ALP-AL/2.
61  CONTINUE
   C(N)=A(N)=-AL/2.
   C(1)=A(N1)=-AL
   DO 105 I=1,N1
   I1=I-1
105  B(I)=(1.-U(I1)**2)/AK+AL+1.
   B(N)=B(N)-ALPHA*PE/U(N-1)
   B(N1)=B(N1)-ALPHA*PE*(1.+2./AH)
   DO 500 J=1,M
   J1=J-1
   DO 100 I=1,N1
   I1=I-1
100  D(I,1)=RO(I1,J1)*((1.-U(I1)**2)/AK)
   CALL TRIDIA (N1,1,1,A,B,C,D,P,Q,UU,δ400)
   DO 120 I=1,N1
   I1=I-1
120  RO(I1,J)=D(I,1)
500 CONTINUE

```

```
      WRITE (108,5)
      DO 1000 U=0,M,8
      AJK=J*AK
      WRITE (108,6) AJK
      WRITE (108,7) (U(I),I=0,N)
      WRITE (108,8) (RO(I,J),I=0,N)
1000  CONTINUE
      GO TO 1001
      400  OUTPUT J
1001  CONTINUE
      GO TO 10
2000  STOP
      5  FORMAT (1H1///)
      6  FORMAT (5X,'LAMBDA=',F7,4)
      7  FORMAT (5X,'U=',11(3X,F7,4))
      8  FORMAT (5X,'RO=',11(3X,F7,4))
      END
```

Appendice II : Résolution de l'Equation de Recombinaison du Second Ordre

```

DIMENSION RO(0:20,0:800)U(0:20)
DIMENSION A(31),B(31),C(31),P(31),Q(0:31),UU(0:31),D(31,1)
DOUBLE PRECISION A,B,C,P,Q,UU
10 READ (105,1) N,M
1  FORMAT (214)
   IF (N.EQ.0) GO TO 2000
   READ (105,2) PE,ALPHA
2  FORMAT (2(F8.3))
   N1=N+1
   N2=N-1
   OUTPUT ALPHA
   OUTPUT PE
   AH=1./N
   AK=2./M
   AL=2.*ALPHA/AH**2
   DO 905 I=0,N
905  U(I)=I*AH
   DO 50 I=0,N
50   RO(I,0)=1.
   DO 61 I=2,N2
   I1=I-1
   ALP=ALPHA/(2.*AH*U(I1))
   A(I)=ALP-AL/2.
   C(I)=-ALP-AL/2.
61  CONTINUE
   C(N)=A(N)=-AL/2
   C(1)=A(N1)=-AL
   DO 105 I=1,N1
   I1=I-1
105  B(I)=(1.-U(I1)**2)/AK+AL
   B(N)=B(N)-ALPHA*PE/U(N-1)
   B(N1)=B(N1)-ALPHA*PE*(1.+2./AH)
   DO 500 J=1,M
   J1=J-1
   DO 100 I=1,N1
   I1=I-1
100  D(I,1)=RO(I1,J1)*((1.-U(I1)**2)/AK-RO(I1,J1))
   CALL TRIDIA (N1,1,1,A,B,C,D,P,Q,UU,8400)
   DO 120 I=1,N1
   I1=I-1
120  RO(I1,J)=D(I,1)
500  CONTINUE

```

```
WRITE (108,5)
DO 1000 J=0,M,8
  AJK=J*AK
  WRITE (108,6) AJK
  WRITE (108,7) (U(I),I=0,N)
  WRITE (108,8) (R0(I,J),I=0,N)
1000 CONTINUE
  GO TO 1001
400 OUTPUT J
1001 CONTINUE
  GO TO 10
2000 STOP
5 FORMAT (1H1///)
6 FORMAT (5X,'LAMBDA=',F7.4)
7 FORMAT (5X,'U=',11(3X,F7.4))
8 FORMAT (5X,'R0=',11(3X,F7.4))
END
```

V U :

Le Président de la Thèse

M. VACHER

V U :

Le Directeur de Thèse

M. VACHER

VU et APPROUVE
RENNES, le 3 Avril 1973

Le Directeur de l'U.E.R.
"Structure et Propriétés de la Matière",

D. GRANDJEAN

VU et PERMIS d'IMPRIMER N° 114 A
RENNES, le 10 Avril 1973

P/Le Président de l'Université de RENNES, et p.d.,
Le Vice-Président de l'Université,

R. DABARD.

